BAND 92 AUGUST 1940 *Postverlagsort Dresden* HEFT 2

UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft** / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. **R. E. LIESEGANG**, FRANKFURT A. M.
PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. **J. REITSTÖTTER**, BERLIN

INHALT

Lottermoser, A., R. Schmied und Peh-Chuan Chü (Dresden), Versuche zur Verolung einiger Chromsalze (mit 8 Abb.) 129

Aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Breslau (Direktor: Prof. Dr. P. Böning).

Böning, B. (Breslau), Zur Theorie der Isolierstoffe 136

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Åbo-Akademie, Åbo (Finnland).

Ekwall, P. (Åbo, Finnland), Zur Kenntnis der Konstitution der verdünnten Seifenlösungen. III. Die Theorie der Hydrolyse 141

Aus dem Institut für Kunststoffe und Anstrichforschung, Forschungsstelle des Vierjahresplanes an der Technischen Hochschule Berlin (Leiter: Prof. Dr.-Ing. W. Röhrs).

Wachholtz, F., und A. Franceson (Berlin), Dielektrische Messungen an Pigment-Leinöl-Suspensionen. Bestimmung und Berechnung der DK von Mischkörpern. II. Teil (mit 7 Abb.) 158

Umstätter, H. (Ploesti, Rumänien), Strukturmechanik zähelastischer Kontinua. IV. Zur Piezometrie der inneren Reibung (mit 6 Abb.) 169

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Sofia (Bulgarien).

Balarew, D. (Sofia, Bulgarien), Der disperse Bau der festen Realkristallsysteme und seine thermodynamische Begründung, III. (mit 8 Abb.) 179

Pfeiffer, H. H. (Bremen), Über Strömungsdoppelbrechung und -doppelbeugung von Herapathit-Suspensionen (mit 3 Abb.) . . 182

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Würzburg (Vorstand: Prof. Dr. Dr. E. Wöhlisch).

Hudemann, Sylvia (Würzburg), Thrombinwirkung und Fibrinolyse in gereinigten Gerinnungssystemen (mit 4 Abb.) 189

Aus dem Laboratorium für Petroleumtechnologie der Techn. Hochschule in Lemberg (Prof. Dr. S. von Pilat).

Turkiewicz, N. (z. Z. Litzmannstadt), Die Oberflächenaktivität einiger Natriumsulfonatlösungen und die chemische Konstitution des Kohlenwasserstoffrestes (mit 7 Abb.) 208

Aus dem Laboratorium für organische Chemie des Chemischen Instituts der König-Alexander-Universität in Laibach, Ljubljana (Jugoslawien).

Rebek, M. (Laibach, Ljubljana, Jugoslawien), Nachweis saurer Gruppen in der nativen Zellulose durch Salzbildung mit Kristallviolettbase 217

Aus dem Universitäts-Institut für Angewandte Optik, Jena.

Lüppo-Cramer (Jena), Entwicklungs-Beschleunigungen (mit 1 Abb.) 221

Referate:

I. Grenzschichtforschung 225
II. Film- und Fadenforschung 226
III. Kolloidforschung (mit 1 Abb.) . . . 228
IV. Methoden, Apparate und Analyse 232
V. Mineralogie und Agrikulturchemie . 234
VI. Biochemie und Medizin 235
VII. Technische Kolloidforschung 240

Fortsetzung umstehend.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Bücherbesprechungen:

Jander, G., und H. Spandau, Kurzes Lehrbuch der Anorganischen Chemie . . 252

Mika, J., Die exakten Methoden der Mikromaßanalyse. (Die chemische Analyse, herausgegeben von Prof. Dr. W. Böttger. XLII. Bd.) 253

Müller, E., Elektrochemisches Praktikum. 5. veränderte Auflage 253

Abderhalden, E., Physiologisches Praktikum. Teil I: Physiologisch-Chemisches Praktikum. 4. völlig umgearbeit. Auflage 253

Küster, W. F., und A. Thiel, Logarithmische Rechentafeln. Laboratoriums-Taschenbuch für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker 46.—50. verb. und vermehrte Auflage 254

Straumanis, M., und A. Ievins, Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode . . . 254

Blechschmidt, E., Präzisionsmessungen von Kapazitäten, dielektrischen Verlusten und Dielektrizitätskonstanten. (Verfahrens- und Meßkunde der Naturwissenschaft Heft 2) 254

Sartori, M., Die Chemie der Kampfstoffe . 254

Robinson, G. W., Die Böden. Ihre Entstehung, Zusammensetzung und Einteilung. Eine Einführung in die Bodenkunde. 3. Auflage 255

Huntenburg, W., Chemie der organischen Kunststoffe 255

Windeck-Schulze, K., Faserstoffe. (Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Bücherei, Bd. 34.) Herausgegeben von Oberschulrat Dr. E. Wasserloos und Oberstudiendirektor Dr. G. Wolff 255

Trendelenburg, R., Das Holz als Rohstoff. Seine Entstehung, stoffliche Beschaffenheit und chemische Verwertung 256

Notizen (Raphael Eduard Liesegang-Preis) . . 256

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift“** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Angelescu, E., und A. Woinarosky, Beziehungen zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem Dispersionsgrad der lyophilen Kolloide. III. Die Leitfähigkeit von Natrium- und Kalium-Palmitat- und Stearatlösungen in Gegenwart von meta- und para-Kresol. IV. Leitfähigkeit von Na-Oleatlösungen usw.

Becker, W., Verfahren zur Verbesserung der Haftfestigkeit bituminöser Bindemittel.

Brieghel-Müller, A., Die Entwicklung und der jetzige Stand der Theorie der Filtration von Suspensionen.

Ehrenberg, W. Über die Viskosität von Stärkekleistern usw.

Elöd, E., H. Nowotny und H. Zahn, Über den Aufbau der Wolle und deren Reaktionsfähigkeit.

Feitknecht, W., Laminardisperse Hydroxyde und basische Salze zweiwertiger Metalle.

Kauffmann, H., Über die Gültigkeit der Burton'schen Regel bei positiven Hydrosolen. I. u. II.

Katheder, F., Fluoreszenzuntersuchungen an Monomethin-zyanin-Farbstoffen, insbesondere an reversibel polymeren Monomethin-zyanen, I. u. II.

Kruyt, H. R., und H. L. van Nouhuys, Das Silbersol.

Ruska, H., Über Strukturen von Zellulosefasern.

Scheele, W., Zur Kenntnis der Kunstharze aus Anilin und Formaldehyd.

Wachholtz, F., und W. K. Asbeck, Neues Verfahren zur Bestimmung der Viskosität bei hohen Schubspannungen usw.

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Beihefte“** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Küntzel, A., u. Doehner, Über die Herstellung von Fasern aus Kasein.

Balarew, D., Der disperse Bau der festen Systeme II.

Samec, M., Neuere Ergebnisse d. Stärkeforschung IV.

Die „Kolloid-Zeitschrift“ erscheint monatlich. Jedes Heft ist etwa 6—8 Bogen stark: 25 Bogen = 400 Seiten (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- und Sachregister) bilden einen Band. Preis des Bandes RM 20.—. Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift“ zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. — Die „Kolloid-Zeitschrift“ ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32, erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul.
Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Riga 4684, Warschau 194317, Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.
Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

Soeben erschien: *Juni 1940*

Elektrochemisches Praktikum

Von

DR. DR.-ING. E. H. ERICH MÜLLER

Ord. Professor und Direktor des Laboratoriums für Elektrochemie und Physikalische Chemie an der Technischen Hochschule, Dresden i. R.

Mit einem Begleitwort von

DR. DR.-ING. E. H. FRITZ FOERSTER †

Geheimer Hofrat, ord. Professor und Direktor des Anorganisch-Chemischen Laboratoriums an der Technischen Hochschule, Dresden

Fünfte, veränderte Auflage

XVI, 276 Seiten mit 90 Abbildungen, 5 Skizzen und 31 Schaltungsskizzen 1940. Preis in Leinen geb. 10,— RM.

*

Dieses bewährte und wohldurchdachte System elektrochemischer Übungen gibt eine Einführung in die Grundanschauungen der neueren physikalischen Chemie und Elektrochemie und zeigt zugleich mit Hilfe von Laboratoriumsaufgaben die Wege zur Anwendung dieser Kenntnisse und zum Experimentieren auf dem Gebiet der Elektrochemie.

Die 5. Auflage ist auf den derzeitigen Stand wissenschaftlicher Forschung und Erkenntnis gebracht und wird allen Ansprüchen, die an ein zeitgemäßes Praktikum zu stellen sind, gerecht. Mit großem pädagogischen Geschick, das schon die früheren Auflagen auszeichnete, hat der Verfasser die einzelnen Abschnitte und Übungsaufgaben umgearbeitet, neugeschrieben, ergänzt und hierbei die stets als besonders instruktiv hervorgehobenen Abbildungen und Schaltskizzen zum erheblichen Teil verbessert und teilweise durch neue ersetzt.

In dem „Elektrochemischen Praktikum" von E. Müller wird die bewährte alte Lehrmethode bewahrt, wie sie in Dresden im Elektrochemischen Institut von Fritz Foerster begründet und jahrzehntelang gepflegt wurde.

In der vorliegenden Neubearbeitung wird dieses Praktikum wie bisher seinen Platz in den chemischen, physikalischen oder physiko-chemischen Instituten und Laboratorien behaupten.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

INHALT

(Hauptkapitel)

I. DIE BEDÜRFNISSE EINES ELEKTROCHEMISCHEN LABORATORIUMS . . . . . .

A. Strom- und Leitungsanlage . . . . . .

B. Wichtige Gebrauchsgegenstände . . . . . .

II. ÜBUNGSAUFGABEN . . . . . .

A. Einige grundlegende Gesetze . . . . . .

1. Aufgabe. Das Ohmsche Gesetz und die Polarisationsspannung (Versuch 1—6) . . . . . .
2. Aufgabe. Das Faradaysche Gesetz (Versuch 7—8) . .
3. Aufgabe. Die Leitfähigkeit der Elektrolyte (Vers. 9—12)
4. Aufgabe. Die Konduktometr. Maßanalyse (Vers. 13) .
5. Aufgabe. Elektromotorische Kräfte . . . . . .
   a) Bestimmung der elektromotorischen Kraft (EK) einiger galvanischer Elemente nach der Poggendorffschen Kompensationsmethode (Vers. 14—17)
   b) Halbelemente. Einzelpotentiale (Versuch 18—20)
   c) Konzentrationsketten (Versuch 21—22). . . . . .
   d) Gasketten (Versuch 23—24) . . . . . .
   e) Oxydations-Reduktionsketten (Versuch 25—26) .
   f) Zersetzungsspannung. Potential stromdurchflossener Elektroden (Versuch 27) . . . . . .
   g) Potentiometrische (Elektrometrische) Maßanalyse (Versuch 28—29) . . . . . .
6. Aufgabe. Charakteristik galvan. Elemente (Vers. 30—31)

B. Abscheidung der Metalle aus ihren Salzlösungen . . . . . .

1. Aufgabe. Elektroanalyse (Versuch 32—37) . . . . . .
2. Aufgabe. Galvanische Metallüberzüge (Versuch 38—40)

C. Herstellung wichtiger unorganischer Präparate . . . . . .
1. Aufgabe. Chloralkali-Elektrolyse . . . . . .
a) Hypochlorit und Chlorat (Versuch 41—43) . . . .
b) Chlor und Alkali . . . . . .
α) Das Diaphragmenverfahren (Versuch 44—45) . . .
β) Das Glockenverfahren (Versuch 46—47) . . . . . .
γ) Das Quecksilberverfahren (Versuch 48) . . . . . .
2. Aufgabe. Kaliumperchlorat aus Kaliumchlorat (Vers. 49)
3. Aufgabe. Überschwefelsäure (Versuch 50—51) . . . . .
4. Aufgabe. Kaliumbichromat aus Kaliumchromat. Ionenwanderung (Versuch 52) . . . . . .
5. Aufgabe. Plumbichlor wasserstoffsaures Ammonium (Versuch 53) . . . . . .
6. Aufgabe. Herstellung von Cobaltisulfat durch elektrolytische Oxydation (Versuch 54) . . . . . .
7. Aufgabe. Herstellung von Verbindungen des drei- und zweiwertigen Vanadiums durch elektrolytische Reduktion (Versuch 55—56) . . . . . .
D. Herstellung wichtiger organischer Präparate . . . . . .
1. Aufgabe. Jodoform (Versuch 57) . . . . . .
2. Aufgabe. Bromoform (Versuch 58) . . . . . .
3. Aufgabe. Einfluß des Kathodenmaterials auf den Reduktionsverlauf. Isopropylalkohol aus Aceton (Vers. 59—60)
4. Aufgabe. Reduktion von Nitrobenzol (Versuch 61—66)
E. Schmelzflüssige Elektrolyse . . . . . .
1. Aufgabe. Elektrolyse von geschmolz. Bleichlorid (Vers. 67)
2. Aufgabe. Herstellung von Magnesium (Versuch 68) . .
3. Aufgabe. Herstellung von Aluminium (Versuch 69) . .
F. Elektrothermische Prozesse . . . . . .
1. Aufgabe. Herstellung von Calciumcarbid (Versuch 70)
2. Aufgabe. Herstellung von Ferrochrom (Versuch 71) .
3. Aufgabe. Herstellung von Ferrosilicium (Versuch 72) .
Sachregister . . . . . .

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Lehrbücher, Praktika, Analysenbücher

Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse.

Von Prof. Dr. **Erich Müller,** Direktor des Labor. für Elektrochemie und physikal. Chemie an der Technischen Hochschule Dresden. 5., verbesserte und vermehrte Auflage. XX, 276 S., mit 92 Abb. (1932). 14,50 RM., geb. 16,— RM.

Das vorliegende Buch gibt eine außerordentlich klar und präzis geschriebene Einführung in die Theorie und Praxis der elektrometrischen Maßanalyse, die nicht nur von allen in der Praxis stehenden Fachgenossen, die sich für die Anwendung physikalisch-chemischer Methoden auf analytische Prozesse interessieren, auf das wärmste begrüßt werden wird, sondern dasselbe ist auch hervorragend geeignet, um die Studierenden der Chemie im Laboratorium in die Prinzipien der elektrometrischen Maßanalyse einzuführen.
Zeitschrift für Elektrochemie

Es genügt die Feststellung, daß die neue Auflage allen berechtigten Anforderungen voll entspricht.
Zeitschrift für analytische Chemie

Die bekannte elektrometrische Maßanalyse von E. Müller liegt nun in einer wesentlich vermehrten Auflage vor, deren reichhaltiger Inhalt, übersichtlich angeordnet, bei der praktischen Arbeit weiterhin vorzügliche Dienste leisten wird. Es ist wünschenswert, daß die elektrometrische Maßanalyse mehr als bisher auch in den physiologisch-chemischen Laboratorien Eingang findet. Bei einem so vorzüglichen Wegweiser, wie das Buch von E. Müller, dürfte das keine Schwierigkeiten bereiten.
Berichte über die ges. Biologie. Abt. B. Phys.

Grundzüge der theoretischen und angewandten Elektrochemie.

Von Dr. **Georg Grube,** ord. Professor u. Vorstand des Laboratoriums für physikalische Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule Stuttgart. **2.,** völlig umgearbeitete und erweiterte Aufl. XII, 495 S., mit 165 Abb. (1930). 23,— RM., geb. 25,— RM.

In dem Werke Grubes liegt ein Lehrbuch vor, das besonders den Studierenden aufs wärmste empfohlen werden kann. Es bringt in außerordentlich geschickter Anordnung des Stoffes sowohl die theoretischen Grundlagen als auch die praktischen Anwendungen der Elektrochemie in klarer, gedrängter und flüssiger Darstellung.
Zeitschrift für Elektrochemie

Bei Durchsicht des Buches gewinnt man den Eindruck, daß der Verfasser alles berücksichtigt hat, was bis in die neueste Zeit hinein an elektrochemischen Verfahren bekanntgeworden ist. Das flott geschriebene Buch bringt in gedrängter Form eine große Fülle von Einzelheiten aus dem Gebiete der Elektrochemie; es kann als ein ausgezeichnetes Lehrbuch nur empfohlen werden. ***Die chemische Industrie***

Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie

Von ord. Professor Dr. **Hermann Ulich**, Direktor des Instituts für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, unter Mitarbeit von Dr. K. Cruse, Assistent am Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen. XVI, 315 Seiten mit 79 Abb. (1938). Preis geb. 12,— RM. (Neue Auflage in Kürze.)

Über den Inhalt selbst kann man sagen, daß er in wirklich klaren Erläuterungen dem Studierenden die Grundlagen des Gebietes vermittelt. In einer ganzen Reihe von Fällen werden die Erläuterungen durch feinsinnige Vergleiche erleichtert . . . Bei aller Kürze bietet das Büchlein sehr viel, dabei ist Neues und Neuestes nicht vernachlässigt. Manches Überholte oder in den Hintergrund Getretene konnte ohne Schaden weggelassen werden. Der Student, der den Inhalt dieses Bändchens beherrscht, wird getrost ins Examen gehen können.
Zeitschrift für Elektrochemie

Ulichs Schrift berücksichtigt tatsächlich den gesamten Bereich der physikalischen Chemie. Die Darstellung ist außerordentlich klar und von einer geradezu körperhaften Eindringlichkeit. Sie ist dazu angetan, der „Energieschwelle", die bei manchen Chemikern und vielen Biologen vor der physikalischen Chemie steht, ihre Schrecken zu nehmen. Außer der Behandlung der wissenschaftlichen Grundlagen der allgemeinen Chemie werden ständig ihre Anwendungen erörtert. Daneben ist durch zahlreiche biographische Hinweise die Forschung auf die Leistung der Persönlichkeit zurückgeführt. Das Werk von Ulich bringt nicht nur dem Lernenden Gewinn, sondern auch dem, der dieses Gebiet lehrend und forschend vertritt . . . Das Buch ist das Werk eines Chemikers, der seine Erfahrungen als Lehrer und Forscher allenthalben bewährte. Es wird daher jedem Nutzen bringen, der sich seiner bedient.
Kolloid-Zeitschrift

Ulich hat sich bereits in früheren Werken als Meister klarer, präziser und bei aller Kürze anschaulicher Darstellung erwiesen. Diese Fähigkeit ist dem vorliegenden Buch in vollem Umfange zustatten gekommen. Allenthalben wird die wissenschaftliche Grundlage in den Vordergrund gestellt, überall wird aber auch auf ihre Bedeutung für gegenwärtige und künftige technische Anwendungen hingewiesen. Kurze lebensgeschichtliche Vermerke weisen eindringlich darauf hin, daß nicht nur Geräte und Gedanken eine Wissenschaft bestimmen, sondern vor allen Dingen Menschen. Das Buch gehört unter die besten Werke, die von Lehrern u. Forschern für Lernende geschrieben wurden.
VDI-Zeitschrift

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Einleitung in das Studium der Chemie

Von **Remsen-Reihlen**, neu bearbeitet und neu herausgegeben von Dr. **Hans Reihlen**, a. o. Prof. an der Universität Tübingen. 10., völlig neu bearbeitete Auflage. XV, 3 4 S. mit 59 Abb. und 4 Tafeln (1939). Preis in Leinen gebunden 10,— RM.

Wenn ein Buch in so vielen Auflagen erschienen ist wie das vorliegende, dann ist dies der beste Beweis dafür, daß es sich bewährt hat. Die neue 10. Auflage berücksichtigt die Fortschritte der Wissenschaft. Das in weiten Kreisen beliebte Buch wird auch in der neuen Auflage seine Aufgabe erfüllen, die Studierenden in zweckmäßiger Weise in das Studium der Chemie einzuführen.

Zeitschrift für analytische Chemie

. . . Dabei kommt ihm besonders zugute, daß es frei von den für den Anfänger zunächst schwer verständlichen physikalischen Ableitungen ist.

Zeitschrift für Elektrochemie

Lehrbuch der Organischen Chemie.

Von Dr. **Wolfgang Langenbeck**, ord. Professor a. d. Universität Greifswald. XV, 537 Seiten mit 5 Abb. (1938). Preis geb. 15,— RM. (Neuauflage in Kürze.)

Hier finden Anfänger und Fortgeschrittene sowie alle, die organische Chemie nur als Nebenfach betreiben, alles Wissenswerte und Wichtige in klarer und übersichtlicher Weise zusammengestellt... Gekrönt wird das Werk mit dem letzten Abschnitt über die Katalyse in der organischen Chemie. Dieses Gebiet der unbegrenzten Möglichkeiten, dem seit jeher im Haushalte der Natur und seit einer Spanne von Jahren nun auch in unserer modernen Großindustrie eine kaum zu erfassende Bedeutung zukommt, ist bisher meist zu nebensächlich behandelt worden. Es ist daher zu begrüßen, daß im „Zeitalter der Katalyse" unsere Studierenden schon frühzeitig mit diesem für die gesamte chemische Wissenschaft so bedeutungsvollen Gebiet vertraut gemacht werden.

Zusammenfassend muß mit Befriedigung festgestellt werden, daß das vorliegende Lehrbuch einen reichhaltigen Einblick in alle wichtigen Zweige der organischen Chemie gibt und aufs wärmste empfohlen zu werden verdient.

Kolloid-Zeitschrift

Organische Chemie.

Von Dr. **R. Pummerer**, ord. Prof. a. d. Universität Erlangen. 2., vermehrte und verbesserte Auflage *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 3.)* (1923). XII, 210 S. 4,— RM., geb. 5,20 RM.

Anorganisch-chemisches Praktikum.

Für Studierende der Chemie und anderer naturwissenschaftlicher Fächer. Von Dr. **W. Manchot**, Geh. Reg.-Rat, ord. Professor und Leiter des Anorganischen Instituts der Technischen Hochschule München, ord. Mitglied der Bayer. Akademie der Wissenschaften in München. VIII, 103 S., mit 15 Abb. (1935). 4,30 RM.

Das vorliegende Buch will in erster Linie ein Experimentierbuch für Anfänger sein und erreicht diesen Zweck dank der reichen Unterrichtserfahrung des Autors in einem sehr erfreulichen Ausmaße . . . Die Anordnung des Stoffes weicht von der sonst üblichen beträchtlich ab; sie stellt einen brauchbaren Mittelweg dar zwischen einer Einführung in die Chemie auf der Basis der chemischen Analyse und einer solchen auf der Basis der üblichen anorganischen Systematik . . . Im übrigen sind in dem Buche die experimentellen Angaben mit sachgemäßen theoretischen Erläuterungen versehen. Das auch im Preise sehr wohlfeile Buch kann den Studierenden als Lehrbehelf bestens empfohlen werden.

Mikrochemie

Grundlinien der Anorganischen Chemie.

Von **Wilhelm Ostwald**. 5. Aufl. XXIV, 860 S., mit 132 Figuren im Text (1922). Geb. 11,— RM.

Der Kenner schätzt das Buch des bekannten Chemiepädagogen als eine der besten Erscheinungen in der chemischen Literatur, und dem Nichtkenner bietet der Name des Verfassers schon eine Gewähr, bei der Anschaffung einen guten Griff zu tun.

Anorganische Chemie.

Von Dr. **Robert Schwarz**, Professor der anorganischen und analytischen Chemie an der Universität Königsberg i. Pr. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 16.)* XII, 139 S. (1927). 6,— RM., geb. 7,20 RM.

Das Werk behandelt die Fortschritte der anorganischen Chemie seit etwa 1914 . . . Bei aller Knappheit der Sprache ist der Bericht klar und kritisch abgefaßt und läßt keine wichtigen Arbeiten dieses Gebietes vermissen. Es ist vor allem ein ausgezeichneter Führer zur Originalliteratur; ein ausführliches Personen- und Sachverzeichnis ermöglicht rascheste Orientierung.

Physikalische Zeitschrift

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Grundriß der Allgemeinen Chemie.

Von **Wilhelm Ostwald. 7.**, umgearbeitete Auflage. XVI, 647 S., mit 69 Abb. (1923). 6,30 RM., geb. 8,— RM.

Grundlagen der Allgemeinen Chemie.

Von Prof. Dr. **C. A. Rojahn.** *(Sonderdruck aus Autenrieth-Rojahn: Qualitative chemische Analyse, 3. Aufl.)* IV, 69 Seiten. 6 Abb. (1934). 3,— RM.

Autenrieth-Rojahn: Quantitative chemische Analyse.

Maßanalyse, Gewichtsanalyse, Kolorimetrie und Untersuchungen aus dem Gebiet der angewandten Chemie, einschließlich der maßanalytischen Bestimmungen des Deutschen Arzneibuches, zum Gebrauch in chemischen und pharmazeutischen Laboratorien. Von Dr. **C. A. Rojahn †,** weil. o. Prof. der pharmazeutischen Chemie u. Nahrungsmittelchemie in Halle a. d. S. Durchgesehen von o. Prof. Dr. **O. Keller,** Direktor der Anstalt für Pharmazie u. Lebensmittelchemie der Universität Jena. **6.,** verbesserte Auflage. XV, 256 Seiten, mit 14 Abbildungen (1939). Preis geb. 11,— RM.

Der Berichterstatter kann auch bei dieser sechsten Auflage sein bereits früher abgegebenes Urteil wiederholen: Das Werk ist ein unentbehrliches Handwerkszeug in den chemischen und pharmazeutischen Laboratorien, das über die im Untertitel erwähnten Gebiete kurze und klar verständliche Auskunft gibt. Die präzise Darstellungsweise, die das Wesentliche scharf hervorhebt und unnötigen Ballast beiseite läßt, ist auch dieser Neuauflage eigen. Gegenüber früher sind einige Streichungen und Kürzungen vorgenommen worden, andererseits wurden manche neue Vorschriften eingefügt.

Chemiker-Zeitung

Autenrieth-Rojahn: Qualitative chemische Analyse

nebst Abriß der Grundlagen der allgemeinen Chemie. Zum Gebrauche in chemischen und pharmazeutischen Laboratorien. 3., völlig umgearbeitete Auflage von Dr. **C. A. Rojahn †,** weil. ord. Professor der pharmazeut. Chemie und Nahrungsmittelchemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. VI, 233 Seiten. Mit 12 Abbildungen (1935). Preis geb. 10,— RM.

Das weitverbreitete Autenriethsche Analysenbuch liegt hier in einer völlig neubearbeiteten Auflage vor. Professor Rojahn hat sich der dankenswerten Aufgabe unterzogen, das Buch völlig umzugestalten. Als neu und besonders ist der Anhang zu werten, der einen kurzen Abriß über die Grundlagen der theoretischen Chemie bringt (s. Anzeige auf dieser Seite oben). Hier ist schlagwortartig alles zusammengedrängt, was der Anfänger von den Grundlagen der theoretischen Chemie wissen sollte ... Dem so gestalteten Buch wird eine dankbare Aufnahme in pharmazeutischen und chemischen Laboratorien gewiß sein.

Archiv der Pharmazie

Einleitung in die chemische Analyse. Von Prof. Dr. L. Medicus. 4 Bde.

Band I: **Qualitative Analyse. 22. und 23.,** verbesserte Auflage. Bearbeitet von Dr. K. Richter. X, 135 Seiten. Mit 3 Abbildungen. (1931). Preis kart. 5,— RM.

Band II: **Maßanalyse. 11.,** verbesserte und vermehrte Auflage. Bearbeitet von Dr. Paul F. Schmidt. XII, 219 Seiten. Mit 7 Abbildungen (1922). Preis kart. 3,60 RM.

Band III: **Gewichtsanalyse. 7.,** verbesserte Auflage. Durchgesehen von Dr. Paul F. Schmidt VIII, 228 Seiten. Mit 8 Abbildungen (1922). Preis kart. 3,60 RM.

Band IV: **Technisch-chemische Analyse. 3.,** vollständig umgearbeitete Auflage. Bearbeitet von Dr. H. Töpelmann. XII, 172 Seiten. Mit 23 Abbildungen (1931). Preis kart. 6,— RM.

Die Bände der von Medicus begründeten „Einleitung in die chemische Analyse" erfreuen sich seit Jahrzehnten großer Beliebtheit und haben schon weiteste Verbreitung gefunden. In ihnen findet der Studierende alles, was er unbedingt über die chemische Analyse wissen muß. Darüber hinaus dürfte auch der ältere Chemiker das Werk mit größtem Nutzen zu Rate ziehen.

Quantitative Analyse. Von Geh. Bergrat Prof. Dr. Otto Brunck, Bergakademie Freiberg. VIII, 223 Seiten. Mit 8 Abb. (1936). Preis geb. 9,— RM.

Das Buch ist eine vorzügliche Anleitung für die Studierenden der Chemie, die sie ganz im Sinne Clemens Winklers erzieht. Für den erfahrenen Analytiker ist es ein Genuß, das Buch zu lesen. Er wird es auch bei seiner praktischen Arbeit häufig mit Vorteil heranziehen. ***Ztschr. f. analytische Chemie***

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Anleitung für das Praktikum in der Gewichtsanalyse. Von Professor Dr. **R. Weinland. 3.,** vermehrte und verbesserte Auflage. VIII, 132 Seiten. Mit 3 Abbildungen (1925). Preis 5,40 RM.

Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. Eine Einführung in die mod. Kolloidchemie mit bes. Berücksichtigung ihrer Anwendungen.

Von Prof. Dr. **Wo. Ostwald**, Leipzig. **11.**, unveränderte Auflage. XVI, 325 S., mit 43 Abb. und 7 Tafeln (1937). Kart. 10,80 RM.

INHALT: I. Die Grunderscheinungen des kolloiden Zustandes, Kolloide als disperse Systeme. Die Herstellungsmethoden kolloider Lösungen. — II. Systematik der Kolloide. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Kolloide in ihrer Abhängigkeit vom Dispersitätsgrad. — III. Die Zustandsänderungen der Kolloide. — IV. Die wissenschaftlichen Anwendungen der Kolloidchemie. — V. Die technischen und praktischen Anwendungen der Kolloidchemie.

Grundriß der Kolloidchemie. I. Hälfte.

Von Prof. Dr. **Wo. Ostwald**, Leipzig. **8.** und **9.** Tausend. VI, 329 S., mit 60 Abb. im Text und auf 6 Tafeln (1923). Broschiert 7,20 RM.

Kleines Praktikum der Kolloidchemie.

Von Prof. Dr. **Wo. Ostwald**, Leipzig. Mitbearbeitet von Dr. **Paul Wolski** und Dr. **A. Kuhn. 8.** Aufl. XII, 174 S., mit 21 Abb. (1935). Kart. 3,60 RM.

Kolloidik.

Eine Einführung in die Probleme der modernen Kolloidwissenschaft.

Von Privatdozent Dr. **A. von Buzágh**, Adjunkt am II. chemischen Institut der Universität Budapest. XII, 323 S., mit 68 Abb. und 18 Tab. (1936). 15,— RM., geb. 16,50 RM.

Das vorliegende Buch wächst inhaltlich über eine Einführung hinaus und wird zu einem Handwerkszeug für den Forscher, der mit kolloiden Stoffen zu tun hat. Das Buch will kein Lehrbuch sein, sondern die wissenschaftliche und technische Forschung anregen und fördern. Diese hohe Absicht gibt dem Buche einen besonderen Wert, um so mehr, als sie vom Verfasser nicht ausgesprochen wird. Deshalb wird das Buch auch eine gute Aufnahme und die gebührende Anerkennung finden.

Chemische Thermodynamik.

Einführung in die Lehre von den chem. Affinitäten und Gleichgewichten.

Von Dr. **Hermann Ulich**, Professor an der Technischen Hochschule Aachen. XVI, 353 S., mit 30 Abb. (1930). 16,50 RM., geb. 18,— RM.

Das vorliegende Lehrbuch unterscheidet sich in Aufbau und Systematik ganz erheblich von allen Vorgängern. Es ist ein Werk, dessen Studium für alle diejenigen, die dieses Buch wirklich erarbeiten, von ganz bedeutendem Nutzen sein wird. Die vorbildlich klare Darstellung und Anordnung des Stoffes und die geschickt eingefügten Zusammenfassungen und Zahlenbeispiele machen das Lesen zu einem hohen Genuß.
Zeitschrift für Elektrochemie

Atomspektren und Atomstruktur.

Eine Einführung für Chemiker und Physiker.

Von Dr. **Gerhard Herzberg**, Professor für Physik an der Universität von Saskatchewan (Kanada). *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 37.)* XV, 188 Seiten, mit 79 Abb. und 21 Tab. (1936). 13,— RM., geb. 14,— RM.

Molekülspektren und Molekülstruktur.

I. Zweiatomige Moleküle.

Von Dr. **G. Herzberg**, Professor für Physik an der Universität von Saskatchewan, Kanada. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 50.)* XVI, 404 Seiten, mit 169 Abb. (1939). 28,— RM., geb. 30,— RM.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Materie, Elektrizität, Energie.

Grundlagen und Ergebnisse der experimentellen Atomforschung.

Von Dr. **Walther Gerlach,** o. ö. Professor an der Universität München. 2., umgearbeitete und erw. Aufl. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 7.)* XII, 291 Seiten mit 119 Abb. (1926). 13,50 RM. geb. 14,80 RM.

Die Grundlagen der Quantenmechanik.

Von Dr. **H. Dänzer,** Physikalisches Institut der Universität Frankfurt a. M. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 35.)* XII, 163 Seiten mit 11 Abb. (1935). Preis 12,— RM., geb. 13,— RM.

Experimentelle Grundlagen der Wellenmechanik.

Von Dr. **S. Flügge,** Institut für theoretische Physik der Universität Leipzig, und Dr. **A. Krebs,** Institut für physikalische Grundlagen der Medizin an der Universität Frankfurt a. M. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 38.)* VIII, 236 Seiten mit 92 Abb. (1936). Preis 16,— RM., geb. 17,— RM.

Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution.

Von Prof. Dr. **R. Kremann,** mitbearbeitet von Priv.-Doz. Dr. M. Pestemer. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 41.)* XVI, 225 Seiten, mit 30 Abb. (1937). 16,— RM., geb. 18,— RM.

Die Chemische Reaktion

Herausgegeben von Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer, Leipzig

Grundlagen der Photochemie.

Von Dr. **K. F. Bonhoeffer,** ord. Professor und Direktor des Instituts für physikalische Chemie an der Universität Frankfurt a. M., und Dr. **P. Harteck,** Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie Berlin-Dahlem, Privatdozent für Chemie an der Universität Berlin, *(Die chemische Reaktion, Bd. 1.)* VIII, 295 S., mit 73 Abb. und 30 Tab. (1933). 24,— RM., geb. 25,— RM.

Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen.

Von Dr. **Wilhelm Jost,** Professor an der Technischen Hochschule Hannover. *(Die chemische Reaktion, Bd. 2.)* VIII, 231 Seiten, mit 60 Abb. (1937). 20,— RM., geb. 21,— RM.

Chemische Gasreaktionen.

Von Professor Dr. **H. J. Schumacher,** Direktor des Instituts für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M. *(Die chemische Reaktion, Bd. 3.)* XVIII, 487 Seiten, mit 53 Abb. (1938) 45,— RM., geb. 47,— RM.

Kinetik der Phasenbildung.

Von Professor Dr. **M. Volmer,** Vorsteher des Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Berlin. *(Die chemische Reaktion, Bd. 4.)* XII, 220 Seiten, mit 61 Abb. (1939). 19,— RM., geb. 20,— RM.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Druck von A. Heine GmbH., Gräfenhainichen

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

92. Band August 1940 Heft 2

Versuche zur Verolung einiger Chromsalze.

Von A. Lottermoser, Richard Schmied und Peh-Chuan Chü.

(Eingegangen am 8. Juli 1940)

Während man früher die Bildung von Hydrolysenprodukten von Chromisalzen nach den klassischen Anschauungen der Hydrolyse so formulierte, daß das Wasser des Lösungsmittels mit dem Salz Hydroxyd und Säure bildet, also

$$CrCl_3 + 3\,H_2O = Cr(OH)_3 + 3\,HCl,$$

so stammt nach Werner's Auffassung das zur Hydrolyse notwendige Wasser nicht aus dem Lösungsmittel, sondern aus dem Konstitutionswasser des Salzes, und nur solche Verbindungen können hydrolysieren, welche komplex gebundenes Wasser im Molekül enthalten. Werner betrachtet daher die Hydrolyse der Chromisalze als Wasserstoffabspaltung aus komplex gebundenen Aquogruppen:

$$\underset{\text{Hexaquosalz}}{\left[Cr(OH_2)_6\right]Cl_3} \rightarrow \underset{\text{Monohydroxosalz}}{\left[Cr\begin{matrix}OH\\(OH_2)_5\end{matrix}\right]Cl_2} + HCl$$

$$\underset{\text{Monohydroxosalz}}{\left[Cr\begin{matrix}OH\\(OH_2)_5\end{matrix}\right]Cl_2} \rightarrow \underset{\text{Dihydroxosalz}}{\left[Cr\begin{matrix}(OH)_2\\(OH_2)_4\end{matrix}\right]Cl} + HCl$$

$$\underset{\text{Dihydroxosalz}}{\left[Cr\begin{matrix}(OH)_2\\(OH_2)_4\end{matrix}\right]Cl} \rightarrow \underset{\text{Trihydroxochrom.}}{\left[Cr\begin{matrix}(OH)_3\\(OH_2)_3\end{matrix}\right]} + HCl$$

Die hierbei gebildeten basischen Salze nennt man Hydroxosalze, deren Existenz in Lösung durch die klassischen Untersuchungen von Bjerrum[1]) sichergestellt ist.

Die Hydroxoverbindungen konnten jedoch bisher noch nicht isoliert werden, weil sie zersetzlich sind und sich leicht durch Verolung verändern.

Die wässerigen Lösungen dieser Hydroxoverbindungen geben eine typische Reaktion, und zwar nimmt beim Altern oder Erhitzen die Azidität der Lösung zu, und zugesetzte Säure führt nicht mehr zur sofortigen Rückbildung von Hexaquosalzen. Dieses charakteristische Verhalten der Chromisalze ist von Bjerrum als „Verolung" bezeichnet worden.

[1]) N. Bjerrum, Z. physik. Chem. **59**, 336 (1907); **73**, 724 (1910). — N. Bjerrum und Faurhold, Z. physik. Chem. **110**, 656 (1924); **130**, 584 (1927).

Da bei der Chromgerbung die Verolung eine große Rolle spielt, ist die Kenntnis dieses Vorganges für die Gerbereichemie sehr wichtig. Eine Reihe von Untersuchungen über Verolung der Chromsalze, insbesondere aus gerbereichemischem Interesse, sind von E. Stiasny[2]) und seinen Mitarbeitern durchgeführt worden.

Während die Hydrolyse nach der älteren Formulierung ein momentan verlaufender Vorgang ist, tritt bei den basischen Chromsalzlösungen eine weitere Veränderung der primären Hydrolysenprodukte ein, die als Verolung bezeichnet und mit Hilfe der Werner'schen Theorie folgendermaßen formuliert wird:

$$Cl_2\left[(H_2O)_4Cr\begin{matrix}OH\\H_2O\end{matrix}\right] + \left[\begin{matrix}H_2O\\OH\end{matrix}Cr(H_2O)_4\right]Cl_2 \rightarrow$$

$$\left[(H_2O)_4Cr\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Cr(H_2O)_4\right]Cl_4 + 2\,H_2O.$$

Das unverolte Hydroxosalz ist säureempfindlich, reagiert unmittelbar mit Säure. Gibt man Säure zu einer Hydroxoverbindung, so wird das Hydrolysengleichgewicht sofort verschoben und Säure verbraucht unter Bildung einer Aquoverbindung:

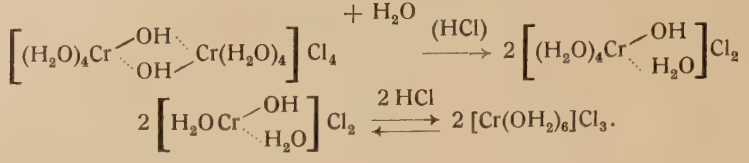
$$\left[Cr\begin{matrix}OH\\(H_2O)_5\end{matrix}\right]^{++}Cl_2 + HCl \xrightarrow{\text{sofort}} \left[Cr(OH_2)_6\right]Cl_3.$$

Gibt man Säure zu einer Olverbindung, so wird, da die Olverbindung gegen Säure relativ beständig ist, die Säure zuerst gar nicht verbraucht, sondern in der Lösung eine entsprechende Aziditätserhöhung durch die zugesetzte Säure bewirkt.

Bei längerer Einwirkung von Säure auf Olverbindungen werden auch die Ol-Brücken gelockert und gesprengt. Die bei diesem Vorgang, den man als „Entolung" bezeichnet, entstehenden Hydroxoverbindungen reagieren mit der Säure zu den Aquo-Verbindungen.

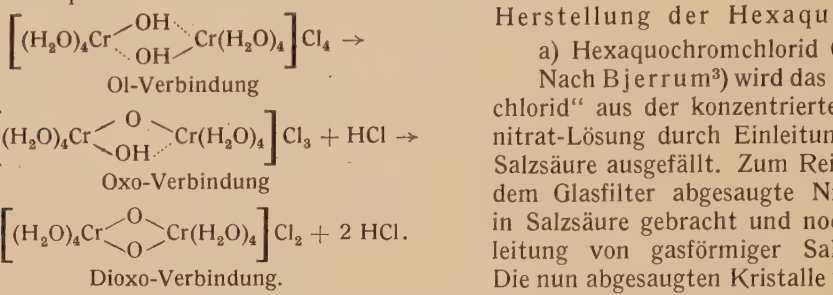
[2]) E. Stiasny, Gerbereichemie (Dresden und Leipzig 1931).

Zum Beispiel:



Die Aziditätserhöhung bei der Verolung der basischen Chromisalze kann man wahrscheinlich auch durch die Bildung von Oxo-Brücken („Sauerstoffbrücken") erklären.

Zum Beispiel:



Diesen Vorgang einer weiteren Wasserstoffabspaltung oder Säurebildung der Olverbindungen unter Übergang in Oxo-Brücken hat D. Balany zuerst beschrieben. Durch Erhitzen wird die Bildung von Oxo-Brücken begünstigt. Die Oxo-Brücken sind gegen Säure noch beständiger als die Ol-Gruppen.

In der vorliegenden Arbeit wurden einige Hexaquochromsalze

$$[Cr(OH_2)_6]Cl_3,\quad [Cr(OH_2)_6](NO_3)_3 \cdot 3\,H_2O$$
$$\text{und } [Cr(OH_2)_6](ClO_4)_3 \cdot 3\,H_2O$$

untersucht, und zwar wurden außer der Leitfähigkeit und dem p_H-Wert der betreffenden normalen und basischen Chromsalze auch vor allem die Leitfähigkeits- und p_H-Wert-Veränderung beim Altern der basischen Chromsalze (Verolung) beobachtet.

Um die Verolung sowie die Entolung während des Basischmachens mit Natronlauge bzw. während des Zurücktitrierens mit Salzsäure möglichst zu vermeiden, wurden in dem vorliegenden Versuche die Leitfähigkeits- und p_H-Messungen bei 0° C ausgeführt, bei welcher Temperatur die Verolung oder Entolung äußerst langsam eintreten soll; verolt wurde bei 0, 50 und 100°.

Die bei diesem Versuche gebrauchte Natronlauge und Salzsäure waren beide N-Lösungen; bei dieser Konzentration ist die Verdünnung der Chromsalzlösung mit der zugesetzten Reaktionslösung sehr gering.

Zur Leitfähigkeitsbestimmung wurde ein Kohlrausch-Standardapparat, der aus einer Wheatstone'schen Brücke, einem Leitfähigkeitsgefäß und einem Telefon besteht, benutzt.

Für die p_H-Wertbestimmung wurde die Chinhydronelektrode gebraucht.

Herstellung der Hexaquochromsalze:

a) Hexaquochromchlorid $CrCl_3 \cdot 6\,H_2O$.

Nach Bjerrum[3]) wird das „blaugraue Chromchlorid" aus der konzentrierten Hexaquochromnitrat-Lösung durch Einleitung von gasförmiger Salzsäure ausgefällt. Zum Reinigen wird der auf dem Glasfilter abgesaugte Niederschlag wieder in Salzsäure gebracht und nochmals durch Einleitung von gasförmiger Salzsäure ausgefällt. Die nun abgesaugten Kristalle werden mit Azeton oder Äther gewaschen und über Ätznatron im Exsikkator von Salzsäure befreit und getrocknet.

b) Hexaquochromnitrat $Cr(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$.

Das käufliche ungereinigte Chromnitrat wird mit reiner konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbad so lange eingedampft, bis es auszukristallisieren beginnt. Die dicke Masse läßt man zunächst erkalten, dann wird sie auf dem Glasfilter abgesaugt. Schließlich werden die Kristalle im Exsikkator über Ätznatron getrocknet.

c) Hexaquochromperchlorat $Cr(ClO_4)_3 \cdot 9\,H_2O$.

50 g gewöhnliches Chromnitrat werden in 300 ccm 10proz. $HClO_4$-Lösung gelöst. Die Lösung wird in einer Schale auf dem Sandbad unter öfterem Umrühren eingedampft.

Um eine Oxydation zu vermeiden, soll die Temperatur nicht zu hoch (ca. 120—130° C) und das Eindampfen nicht zu weitgehend sein. Die noch ziemlich nassen, grünen Kristalle werden nochmals mit 50 ccm 10proz. $HClO_4$-Lösung wie vorher eingedampft und dann im Exsikkator über Ätznatron getrocknet.

Leitfähigkeits-Bestimmungen.

Hexaquosalze und basische Salze:

Bei 0° C wurden 500 ccm einer 0,04 N-Hexaquochromsalzlösung[4]) in einem Kolben unter

[3]) N. Bjerrum, Z. physik. Chem. **59**, 340 (1907).

[4]) Bei dem vorliegenden Versuche war die Konzentration der verschiedenen untersuchten Chromsalzlösungen immer 0,04 N, und zwar 0,02 N. G. Chromsalz in 500 ccm Wasser.

Rühren allmählich N-Natronlauge in kleinen Mengen zugesetzt, wobei gleichzeitig die Leitfähigkeit gemessen wurde (Tabelle I). Die Lösung war erst violett und klar, wurde dann durch Zusatz von Alkali allmählich grün und schließlich trüb (sobald über 33 Proz. Alkali vorhanden ist), wobei die Leitfähigkeit (Fig. 1, 2 und 3a) der Lösung zuerst schnell, dann aber langsam abnahm.

Tabelle I. Leitfähigkeit der 0,04 N-Hexaquochromsalz-Lösung durch Titrieren mit N-Natronlauge bei 0° C.

Basizität	Leitfähigkeit in rez. Ohm		
	Cr-Chlorid	Cr-Nitrat	Cr-Perchlorat
0 Proz.	$22{,}48 \cdot 10^{-4}$	$21{,}50 \cdot 10^{-4}$	$21{,}22 \cdot 10^{-4}$
1,25 „	$21{,}80 \cdot 10^{-4}$	$21{,}10 \cdot 10^{-4}$	$20{,}75 \cdot 10^{-4}$
2,5 „	$21{,}60 \cdot 10^{-4}$	$20{,}90 \cdot 10^{-4}$	$20{,}50 \cdot 10^{-4}$
5,0 „	$21{,}45 \cdot 10^{-4}$	$20{,}60 \cdot 10^{-4}$	$20{,}20 \cdot 10^{-4}$
10,0 „	$21{,}35 \cdot 10^{-4}$	$20{,}40 \cdot 10^{-4}$	$20{,}00 \cdot 10^{-4}$
15,0 „	$21{,}30 \cdot 10^{-4}$	$20{,}35 \cdot 10^{-4}$	$19{,}90 \cdot 10^{-4}$
20,0 „	$21{,}30 \cdot 10^{-4}$	$20{,}30 \cdot 10^{-4}$	$19{,}85 \cdot 10^{-4}$
25,0 „	$21{,}25 \cdot 10^{-4}$	$20{,}20 \cdot 10^{-4}$	$19{,}80 \cdot 10^{-4}$
30,0 „	$21{,}25 \cdot 10^{-4}$	$20{,}15 \cdot 10^{-4}$	$19{,}75 \cdot 10^{-4}$
33,3 „ *)	$21{,}25 \cdot 10^{-4}$	$20{,}14 \cdot 10^{-4}$	$19{,}73 \cdot 10^{-4}$

*) 33,3 Proz. Basizität entspricht 6,66 ccm N-Natronlauge in der Lösung.

Die Abnahme der Leitfähigkeit der Chromsalzlösung bei Zusatz von Alkali ist durch das Neutralisieren der bei der Hydrolyse gebildeten freien Säure erklärt worden.

Wenn man mehr als 33 Proz. Alkali zu der Chromsalzlösung hinzu gibt, dann nimmt die Leitfähigkeit wieder langsam zu. Dies wurde am Beispiel des Chromchlorids gezeigt, wobei das unlösliche Chromhydroxyd wieder mit Säure zurücktitriert wurde (Tabelle II und Fig. 3b). Die große Leitfähigkeitserhöhung bei mehr als 100 Proz. Alkalizusatz zeigt die Anwesenheit von freien Hydroxylionen an, die eine große Leitfähigkeit besitzen.

Die frisch bereiteten $^1/_3$ basischen Chromsalzlösungen wurden sofort mit N-Salzsäure bei 0° C zurücktitriert (Tabelle III).

Da in diesen frisch bereiteten Lösungen noch keine Verolung stattgefunden hat, sollte es in diesen Lösungen keine anderen Verbindungen als Hexaquochromsalz und Natriumchlorid geben. Zum Beweis hierfür wurde Natriumchlorid zu der Hexaquochromsalzlösung zugesetzt (Tabelle IV).

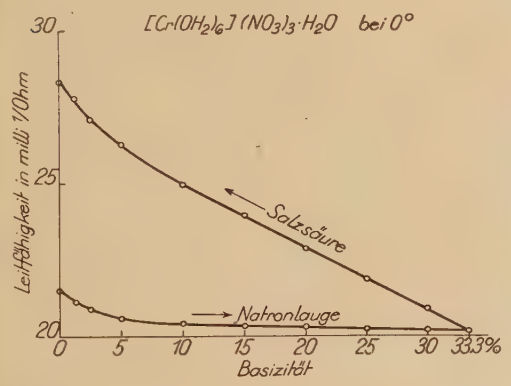


Fig. 1

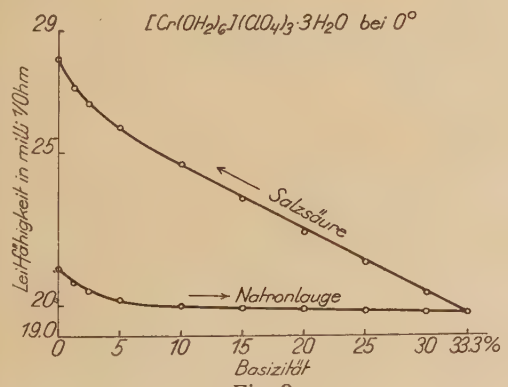


Fig. 2

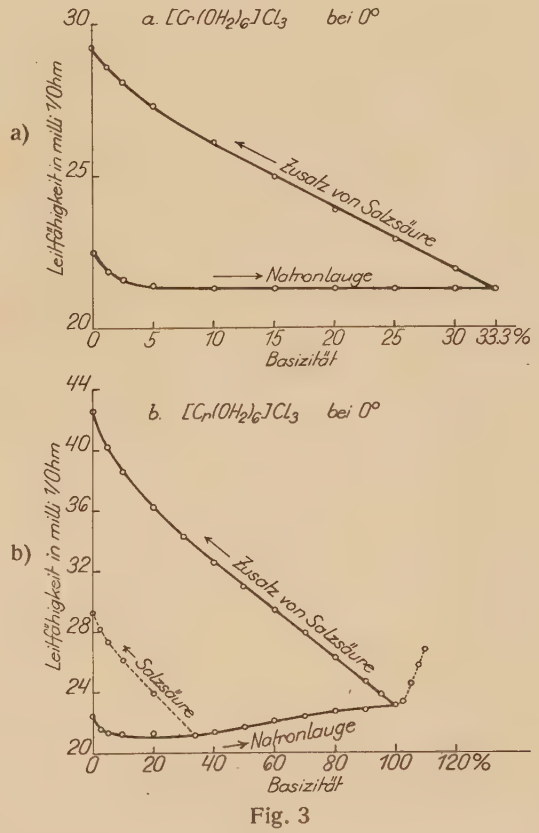


Fig. 3

Tabelle II. Titrieren der 0,04 N Hexaquochromchlorid-Lösung bei 0° C.

Titrieren mit N-Natronlauge	Leitfähigkeit in rez. Ohm	Zurücktitr. mit N-Salzsäure	Leitfähigkeit in rez. Ohm
0 ccm	$22{,}48 \cdot 10^{-4}$	0 ccm	$23{,}00 \cdot 10^{-4}$
0,5 „	$21{,}60 \cdot 10^{-4}$	1,0 „	$23{,}80 \cdot 10^{-4}$
1,0 „	$21{,}45 \cdot 10^{-4}$	2,0 „	$24{,}60 \cdot 10^{-4}$
2,0 „	$21{,}35 \cdot 10^{-4}$	4,0 „	$26{,}20 \cdot 10^{-4}$
4,0 „	$21{,}30 \cdot 10^{-4}$	6,0 „	$27{,}80 \cdot 10^{-4}$
6,66 „	$21{,}25 \cdot 10^{-4}$	8,0 „	$29{,}45 \cdot 10^{-4}$
8,0 „	$21{,}30 \cdot 10^{-4}$	10,0 „	$31{,}05 \cdot 10^{-4}$
10,0 „	$21{,}70 \cdot 10^{-4}$	12,0 „	$32{,}60 \cdot 10^{-4}$
12,0 „	$22{,}15 \cdot 10^{-4}$	14,0 „	$34{,}25 \cdot 10^{-4}$
14,0 „	$22{,}40 \cdot 10^{-4}$	16,0 „	$36{,}25 \cdot 10^{-4}$
16,0 „	$22{,}70 \cdot 10^{-4}$	18,0 „	$38{,}60 \cdot 10^{-4}$
18,0 „	$22{,}75 \cdot 10^{-4}$	19,0 „	$40{,}25 \cdot 10^{-4}$
20,0 „ *)	$23{,}00 \cdot 10^{-4}$	20,0 „	$42{,}60 \cdot 10^{-4}$
20,5 „	$23{,}30 \cdot 10^{-4}$		
21,0 „	$24{,}50 \cdot 10^{-4}$		
21,5 „	$25{,}70 \cdot 10^{-4}$		
22,0 „	$26{,}75 \cdot 10^{-4}$		

*) 20 ccm N-Natronlauge entspricht 100 Proz. Basizität, bei welchem Punkt das Chromhydroxyd mit N-Salzsäure zurücktitriert wurde.

Tabelle III. Leitfähigkeit der $^1/_3$ basischen Chromsalzlösungen (0,04 N) durch Zurücktitrieren mit N-Salzsäure bei 0° C.

N-Salzsäure	Leitfähigkeit in rez. Ohm		
	Cr-Chlorid	Cr-Nitrat	Cr-Perchlorat
0 ccm	$21{,}25 \cdot 10^{-4}$	$20{,}14 \cdot 10^{-4}$	$19{,}73 \cdot 10^{-4}$
0,66 „	$21{,}90 \cdot 10^{-4}$	$20{,}85 \cdot 10^{-4}$	$20{,}40 \cdot 10^{-4}$
1,66 „	$22{,}90 \cdot 10^{-4}$	$21{,}85 \cdot 10^{-4}$	$21{,}40 \cdot 10^{-4}$
2,66 „	$23{,}95 \cdot 10^{-4}$	$22{,}90 \cdot 10^{-4}$	$22{,}45 \cdot 10^{-4}$
3,66 „	$25{,}00 \cdot 10^{-4}$	$24{,}00 \cdot 10^{-4}$	$23{,}50 \cdot 10^{-4}$
4,66 „	$26{,}15 \cdot 10^{-4}$	$25{,}00 \cdot 10^{-4}$	$24{,}60 \cdot 10^{-4}$
5,66 „	$27{,}35 \cdot 10^{-4}$	$26{,}30 \cdot 10^{-4}$	$25{,}80 \cdot 10^{-4}$
6,16 „	$28{,}10 \cdot 10^{-4}$	$27{,}05 \cdot 10^{-4}$	$26{,}60 \cdot 10^{-4}$
6,41 „	$28{,}55 \cdot 10^{-4}$	$27{,}75 \cdot 10^{-4}$	$27{,}15 \cdot 10^{-4}$
6,66 „	$29{,}26 \cdot 10^{-4}$	$28{,}35 \cdot 10^{-4}$	$28{,}05 \cdot 10^{-4}$

Tabelle IV. Hexaquochromsalzlösung + Natriumchlorid bei 0° C.

Hexaquochromsalzlösgn.	Leitfähigkeit in rez. Ohm		
	Cr-Chlorid	Cr-Nitrat	Cr-Perchlorat
Ohne NaCl	$22{,}48 \cdot 10^{-4}$	$21{,}50 \cdot 10^{-4}$	$21{,}22 \cdot 10^{-4}$
Mit NaCl	$29{,}25 \cdot 10^{-4}$	$28{,}40 \cdot 10^{-4}$	$28{,}03 \cdot 10^{-4}$
Mit HCl zurücktitrierte Lösungen nach Tabelle III	$29{,}26 \cdot 10^{-4}$	$28{,}35 \cdot 10^{-4}$	$28{,}05 \cdot 10^{-4}$

Die Übereinstimmung in der Leitfähigkeit der jeweils zusammengehörenden beiden Lösungen ist, wie zu erwarten, sehr gut.

Verolung der $^1/_3$ basischen Chromsalze:

Da basisches Chromsalz bei 0° C sehr langsam verolt (Tabelle V), wurde die Verolung bei den nächsten Versuchen bei 50° C durchgeführt.

Tabelle V. Verolung von $^1/_3$ basischer Chromchloridlösung (0,04 N) bei 0° C.

Zeit	Leitfähigkeit in rez. Ohm	Leitfähigkeitszunahme
sofort	$21{,}25 \cdot 10^{-4}$	—
20 Stdn.	$21{,}25 \cdot 10^{-4}$	0
48 „	$21{,}25 \cdot 10^{-4}$	0
68 „	$21{,}30 \cdot 10^{-4}$	$0{,}05 \cdot 10^{-4}$
92 „	$21{,}30 \cdot 10^{-4}$	$0{,}05 \cdot 10^{-4}$
116 „	$21{,}35 \cdot 10^{-4}$	$0{,}10 \cdot 10^{-4}$

Zum Verolen wurden 500 ccm frisch bereitete $^1/_3$ basische Chromsalzlösung (0,04 N) in einem Kolben in einen Thermostaten gebracht und unter Rühren auf 50° erwärmt.

Die erste Leitfähigkeitsmessung wurde sofort vorgenommen, sobald die Lösung 50° C erreicht hatte (ca. $^1/_4$ Stunde). Dann wurde die Leitfähigkeit der Lösung täglich bei 50° C gemessen (Tabelle VI, VII und VIII).

Tabelle VI. Verolung von $^1/_3$ basischem Chromchlorid bei 50° C.

Zeit	Leitfähigkeit in rez. Ohm	Leitfähigkeitszunahme
sofort	$62{,}20 \cdot 10^{-4}$	—
$^1/_2$ Std.	$63{,}01 \cdot 10^{-4}$	$0{,}81 \cdot 10^{-4}$
1 „	$63{,}49 \cdot 10^{-4}$	$1{,}29 \cdot 10^{-4}$
2 „	$64{,}00 \cdot 10^{-4}$	$1{,}80 \cdot 10^{-4}$
4 „	$64{,}47 \cdot 10^{-4}$	$2{,}27 \cdot 10^{-4}$
8 „	$65{,}20 \cdot 10^{-4}$	$3{,}00 \cdot 10^{-4}$
20 „	$66{,}45 \cdot 10^{-4}$	$4{,}25 \cdot 10^{-4}$
24 „	$66{,}70 \cdot 10^{-4}$	$4{,}50 \cdot 10^{-4}$
48 „	$67{,}23 \cdot 10^{-4}$	$5{,}03 \cdot 10^{-4}$
72 „	$67{,}43 \cdot 10^{-4}$	$5{,}23 \cdot 10^{-4}$
96 „	$67{,}50 \cdot 10^{-4}$	$5{,}30 \cdot 10^{-4}$
168 „	$67{,}62 \cdot 10^{-4}$	$5{,}42 \cdot 10^{-4}$

Tabelle VII. Verolung von $^1/_3$ basischem Chromnitrat bei 50° C.

Zeit	Leitfähigkeit in rez. Ohm	Leitfähigkeitszunahme
sofort	$58{,}61 \cdot 10^{-4}$	—
$^1/_2$ Std.	$59{,}45 \cdot 10^{-4}$	$0{,}84 \cdot 10^{-4}$
1 „	$59{,}90 \cdot 10^{-4}$	$1{,}29 \cdot 10^{-4}$
2 „	$60{,}37 \cdot 10^{-4}$	$1{,}76 \cdot 10^{-4}$
4 „	$61{,}47 \cdot 10^{-4}$	$2{,}86 \cdot 10^{-4}$
8 „	$62{,}30 \cdot 10^{-4}$	$3{,}69 \cdot 10^{-4}$
20 „	$63{,}22 \cdot 10^{-4}$	$4{,}61 \cdot 10^{-4}$
24 „	$63{,}26 \cdot 10^{-4}$	$4{,}65 \cdot 10^{-4}$
48 „	$63{,}79 \cdot 10^{-4}$	$5{,}18 \cdot 10^{-4}$
72 „	$63{,}83 \cdot 10^{-4}$	$5{,}22 \cdot 10^{-4}$
96 „	$63{,}86 \cdot 10^{-4}$	$5{,}25 \cdot 10^{-4}$
168 „	$63{,}94 \cdot 10^{-4}$	$5{,}33 \cdot 10^{-4}$

Tabelle VIII. Verolung von $^1/_3$ basischem Chromperchlorat bei 50° C.

Zeit	Leitfähigkeit in rez. Ohm	Leitfähigkeitszunahme
sofort	$57{,}59 \cdot 10^{-4}$	—
$^1/_2$ Std.	$58{,}50 \cdot 10^{-4}$	$0{,}91 \cdot 10^{-4}$
1 „	$58{,}81 \cdot 10^{-4}$	$1{,}22 \cdot 10^{-4}$
2 „	$59{,}22 \cdot 10^{-4}$	$1{,}63 \cdot 10^{-4}$
4 „	$59{,}74 \cdot 10^{-4}$	$2{,}15 \cdot 19^{-4}$
8 „	$60{,}41 \cdot 10^{-4}$	$2{,}82 \cdot 10^{-4}$
20 „	$61{,}54 \cdot 10^{-4}$	$3{,}95 \cdot 10^{-4}$
24 „	$61{,}67 \cdot 10^{-4}$	$4{,}08 \cdot 10^{-4}$
48 „	$61{,}89 \cdot 10^{-4}$	$4{,}30 \cdot 10^{-4}$
72 „	$61{,}94 \cdot 10^{-4}$	$4{,}35 \cdot 10^{-4}$
96 „	$61{,}98 \cdot 10^{-4}$	$4{,}39 \cdot 10^{-4}$
168 „	$62{,}02 \cdot 10^{-4}$	$4{,}43 \cdot 10^{-4}$

Die Verolung dieser verschiedenen untersuchten Chromsalze zeigt untereinander keine großen Unterschiede (Fig. 4). Bei 50° C war die Verolungsgeschwindigkeit bei allen relativ groß.

Die verolten Lösungen wurden zunächst in Eiswasser auf 0° C gekühlt und dann mit N-Salzsäure zurücktitriert (Fig. 5).

Die Lösungen waren vollständig verolt, d. h. in der Lösung gab es keine Hydroxoverbindung mehr. Aus diesem Grunde wurde die zugesetzte Säure überhaupt nicht verbraucht, sondern man beobachtete eine entsprechende Leitfähigkeitszunahme (Tabelle IX).

Tabelle IX. Titrieren der verolten Lösungen mit N-Salzsäure bei 0° C.

N-Salzsäure	Leitfähigkeit in rez. Ohm		
	$^1/_3$ basisches Cr-Chlorid	$^1/_3$ basisches Cr-Nitrat	$^1/_3$ basisches Cr-Perchlorat
0 ccm	$23{,}15 \cdot 10^{-4}$	$22{,}02 \cdot 10^{-4}$	$21{,}30 \cdot 10^{-4}$
0,66 „	$25{,}00 \cdot 10^{-4}$	$23{,}90 \cdot 10^{-4}$	$23{,}15 \cdot 10^{-4}$
1,16 „	$26{,}65 \cdot 10^{-4}$	$25{,}65 \cdot 10^{-4}$	$24{,}85 \cdot 10^{-4}$
1,66 „	$28{,}95 \cdot 10^{-4}$	$27{,}90 \cdot 10^{-4}$	$27{,}00 \cdot 10^{-4}$
2,66 „	$33{,}55 \cdot 10^{-4}$	$32{,}60 \cdot 10^{-4}$	$31{,}60 \cdot 10^{-4}$
3,66 „	$38{,}20 \cdot 10^{-4}$	$37{,}35 \cdot 10^{-4}$	$36{,}25 \cdot 10^{-4}$
4,66 „	$42{,}75 \cdot 10^{-4}$	$42{,}00 \cdot 10^{-4}$	$40{,}95 \cdot 10^{-4}$
5,66 „	$47{,}35 \cdot 10^{-4}$	$46{,}55 \cdot 10^{-4}$	$45{,}60 \cdot 10^{-4}$
6,16 „	$49{,}70 \cdot 10^{-4}$	$48{,}85 \cdot 10^{-4}$	$48{,}05 \cdot 10^{-4}$
6,66 „	$52{,}08 \cdot 10^{-4}$	$51{,}22 \cdot 10^{-4}$	$50{,}34 \cdot 10^{-4}$
Zunahme der Leitfähigkeit durch Zusatz von HCl	$28{,}93 \cdot 10^{-4}$	$29{,}20 \cdot 10^{-4}$	$29{,}04 \cdot 10^{-4}$

Dieselbe Zunahme der Leitfähigkeit, die durch den Zusatz von Säure zu den bei 50° C verolten Lösungen bedingt ist, ist ebenfalls zu erwarten, wenn man dieselbe Säuremenge zu der 10 Minuten lang gekochten $^1/_3$ basischen Chromsalzlösung gibt, die bekanntlich vollkommen verolt ist[5]) (Tabelle X und Fig. 6).

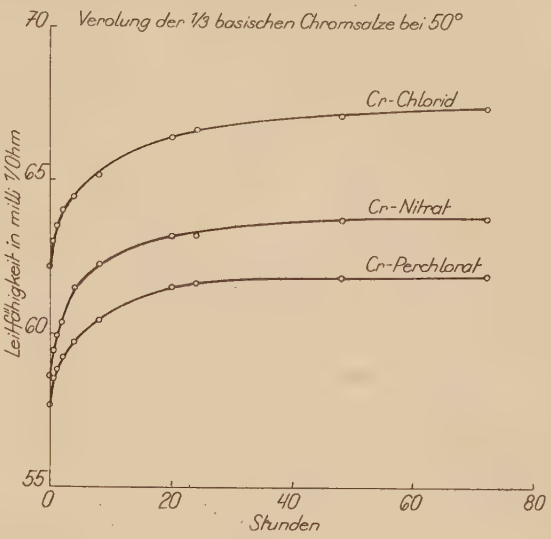


Fig. 4

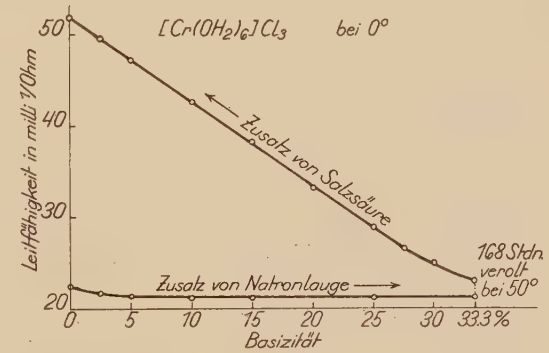


Fig. 5

Tabelle X. Leitfähigkeit der 10 Minuten gekochten Chromsalzlösungen bei 0° C.

N-Salzsäure	Leitfähigkeit in rez. Ohm		
	$^1/_3$ basisches Cr-Chlorid	$^1/_3$ basisches Cr-Nitrat	$^1/_3$ basisches Cr-Perchlorat
0 ccm	$24{,}12 \cdot 10^{-4}$	$23{,}27 \cdot 10^{-4}$	$22{,}15 \cdot 10^{-4}$
0,66 „	$25{,}95 \cdot 10^{-4}$	$25{,}15 \cdot 10^{-4}$	$24{,}00 \cdot 10^{-4}$
1,16 „	$27{,}65 \cdot 10^{-4}$	$26{,}90 \cdot 10^{-4}$	$25{,}09 \cdot 10^{-4}$
1,66 „	$30{,}00 \cdot 10^{-4}$	$29{,}30 \cdot 10^{-4}$	$28{,}15 \cdot 10^{-4}$
2,66 „	$34{,}55 \cdot 10^{-4}$	$33{,}95 \cdot 10^{-4}$	$32{,}70 \cdot 10^{-4}$
3,66 „	$39{,}25 \cdot 10^{-4}$	$38{,}55 \cdot 10^{-4}$	$37{,}30 \cdot 10^{-4}$
4,66 „	$44{,}00 \cdot 10^{-4}$	$43{,}30 \cdot 10^{-4}$	$42{,}05 \cdot 10^{-4}$
5,66 „	$48{,}55 \cdot 10^{-4}$	$47{,}95 \cdot 10^{-4}$	$46{,}60 \cdot 10^{-4}$
6,16 „	$50{,}90 \cdot 10^{-4}$	$50{,}25 \cdot 10^{-4}$	$49{,}00 \cdot 10^{-4}$
6,66 „	$53{,}12 \cdot 10^{-4}$	$52{,}65 \cdot 10^{-4}$	$51{,}30 \cdot 10^{-4}$
Leitfähigkeitszunahme durch Zusatz von HCl	$29{,}00 \cdot 10^{-4}$	$29{,}38 \cdot 10^{-4}$	$29{,}15 \cdot 10^{-4}$

[5]) E. Stiasny, Gerbereichemie (Dresden und Leipzig 1931), 365.

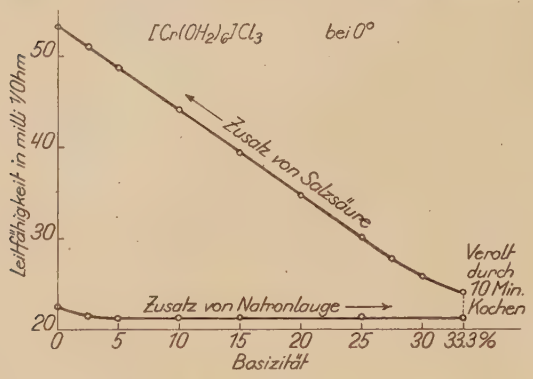


Fig. 6

Die durch kurzes Kochen einer $^1/_3$ basischen Chromsalzlösung bedingte Erhöhung der Leitfähigkeit ist bedeutend größer als die durch Verolung bei 50° C erzielte.

Durch die 168stündige Verolung bei 50° C waren schon alle säurelöslichen Hydroxogruppen verolt worden. Wenn durch 10 Minuten langes Kochen eine noch größere Leitfähigkeitserhöhung erzielt wurde, so muß man annehmen, daß das Olsalz noch weitere Veränderungen erleidet, wofür man vielleicht die Bildung von Oxogruppen verantwortlich machen kann.

p_H-Bestimmungen.

Die Verolung der untersuchten Chromsalze wurde nochmals mit p_H-Bestimmungen mit der Chinhydron-Elektrode messend verfolgt, um auf diese Weise einen Vergleich mit den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessungen zu erhalten. Die Bedingungen für diese Bestimmungen waren dieselben wie bei den letzten Leitfähigkeitsbestimmungen.

Titrieren der Hexaquochromsalzlösungen.

500 ccm einer 0,04 N Hexaquochromsalzlösung wurden in einem Kolben unter Rühren zuerst mit N-Natronlauge bis 33,3 Proz. basisch titriert und dann wieder mit N-Salzsäure zurücktitriert (Tabelle XI, XII, XIII und Fig. 7).

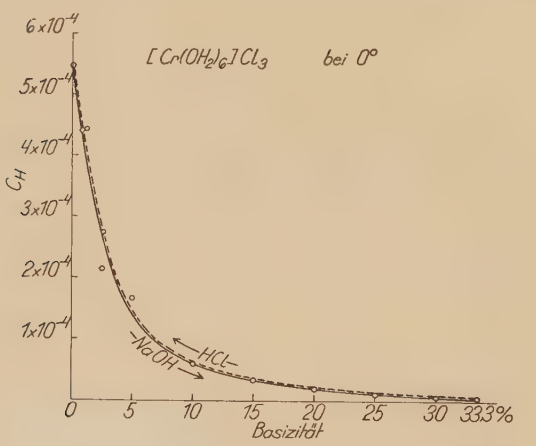


Fig. 7

Tabelle XI. Titrieren der 0,04 N-Hexaquochromchloridlösung bei 0° C.

Titr. mit NaOH ccm	p_H-Wert	C_H	Titr. mit HCl ccm	p_H-Wert	C_H
0	3,26	$5,50 \cdot 10^{-4}$	0	5,32	$0,048 \cdot 10^{-4}$
0,25	3,35	$4,47 \cdot 10^{-4}$	0,66	5,18	$0,066 \cdot 10^{-4}$
0,50	3,67	$2,14 \cdot 10^{-4}$	1,66	4,92	$0,120 \cdot 10^{-4}$
1,0	3,78	$1,66 \cdot 10^{-4}$	2,66	4,72	$0,191 \cdot 10^{-4}$
2,0	4,24	$0,575 \cdot 10^{-4}$	3,66	4,49	$0,324 \cdot 10^{-4}$
3,0	4,49	$0,324 \cdot 10^{-4}$	4,66	4,23	$0,588 \cdot 10^{-4}$
4,0	4,72	$0,191 \cdot 10^{-4}$	5,66	3,85	$1,41 \cdot 10^{-4}$
5,0	4,98	$0,105 \cdot 10^{-4}$	6,16	3,58	$2,63 \cdot 10^{-4}$
6,0	5,25	$0,056 \cdot 10^{-4}$	6,41	3,35	$4,47 \cdot 10^{-4}$
6,66	5,32	$0,048 \cdot 10^{-4}$	6,66	3,25	$5,60 \cdot 10^{-4}$

Tabelle XII. Titrieren der 0,04 N-Hexaquochromnitratlösung bei 0° C.

Titr. mit NaOH ccm	p_H-Wert	C_H	Titr. mit HCl ccm	p_H-Wert	C_H
0	3,26	$5,50 \cdot 10^{-4}$	0	5,40	$0,040 \cdot 10^{-4}$
0,25	3,34	$4,57 \cdot 10^{-4}$	0,66	5,26	$0,055 \cdot 10^{-4}$
0,50	3,54	$2,88 \cdot 10^{-4}$	1,66	5,00	$0,100 \cdot 10^{-4}$
1,0	3,82	$1,51 \cdot 10^{-4}$	2,66	4,70	$0,20 \cdot 10^{-4}$
2,0	4,15	$0,71 \cdot 10^{-4}$	3,66	4,48	$0,33 \cdot 10^{-4}$
3,0	4,47	$0,34 \cdot 10^{-4}$	4,66	4,20	$0,63 \cdot 10^{-4}$
4,0	4,70	$0,20 \cdot 10^{-4}$	5,66	3,84	$1,45 \cdot 10^{-4}$
5,0	4,95	$0,124 \cdot 10^{-4}$	6,16	3,56	$2,75 \cdot 10^{-4}$
6,0	5,25	$0,056 \cdot 10^{-4}$	6,41	3,35	$4,47 \cdot 10^{-4}$
6,66	5,40	$0,040 \cdot 10^{-4}$	6,66	3,26	$5,50 \cdot 10^{-4}$

Tabelle XIII. Titrieren der 0,04 N-Hexaquochromperchloratlösung bei 0° C.

Titr. mit NaOH ccm	p_H-Wert	C_H	Titr. mit HCl ccm	p_H-Wert	C_H
0	3,28	$5,25 \cdot 10^{-4}$	0	5,62	$0,024 \cdot 10^{-4}$
0,25	3,46	$3,46 \cdot 10^{-4}$	0,66	5,45	$0,035 \cdot 10^{-4}$
0,50	3,67	$2,14 \cdot 10^{-4}$	1,66	5,25	$0,056 \cdot 10^{-4}$
1,0	4,00	$1,00 \cdot 10^{-4}$	2,66	4,98	$0,105 \cdot 10^{-4}$
2,0	4,43	$0,37 \cdot 10^{-4}$	3,66	4,75	$0,178 \cdot 10^{-4}$
3,0	4,74	$0,184 \cdot 10^{-4}$	4,66	4,40	$0,40 \cdot 10^{-4}$
4,0	4,97	$0,107 \cdot 10^{-4}$	5,66	3,98	$1,05 \cdot 10^{-4}$
5,0	5,22	$0,060 \cdot 10^{-4}$	6,16	3,62	$2,40 \cdot 10^{-4}$
6,0	5,46	$0,035 \cdot 10^{-4}$	6,41	3,44	$3,62 \cdot 10^{-4}$
6,66	5,62	$0,024 \cdot 10^{-4}$	6,66	3,27	$5,37 \cdot 10^{-4}$

Genau wie die Leitfähigkeit zeigen die p_H-Werte der verschiedenen verolten basischen Chromsalzlösungen untereinander keine bedeutenden Unterschiede.

Tabelle XIV. Verolung des $^1/_3$ basischen Hexaquochromchlorids bei 50° C.

Zeit	p_H-Wert	C_H	C_H-Zunahme
sofort	4,15	$0{,}71 \cdot 10^{-4}$	—
$^1/_2$ Std.	3,75	$1{,}78 \cdot 10^{-4}$	$1{,}07 \cdot 10^{-4}$
1 „	3,62	$2{,}40 \cdot 10^{-4}$	$1{,}69 \cdot 10^{-4}$
2 „	3,52	$3{,}02 \cdot 10^{-4}$	$2{,}31 \cdot 10^{-4}$
3 „	3,42	$3{,}80 \cdot 10^{-4}$	$3{,}09 \cdot 10^{-4}$
5 „	3,33	$4{,}57 \cdot 10^{-4}$	$3{,}86 \cdot 10^{-4}$
6 „	3,30	$5{,}02 \cdot 10^{-4}$	$4{,}31 \cdot 10^{-4}$
24 „	3,10	$7{,}95 \cdot 10^{-4}$	$7{,}24 \cdot 10^{-4}$
48 „	3,08	$8{,}30 \cdot 10^{-4}$	$7{,}6 \cdot 10^{-4}$
72 „	3,07	$8{,}5 \cdot 10^{-4}$	$7{,}8 \cdot 10^{-4}$
96 „	3,07	$8{,}5 \cdot 10^{-4}$	$7{,}8 \cdot 10^{-4}$
168 „	3,06	$8{,}7 \cdot 10^{-4}$	$8{,}0 \cdot 10^{-4}$

Tabelle XV. Verolung des $^1/_3$ basischen Hexaquochromnitrats bei 50° C.

Zeit	p_H-Wert	C_H	C_H-Zunahme
sofort	4,03	$0{,}93 \cdot 10^{-4}$	—
$^1/_2$ Std.	3,72	$1{,}90 \cdot 10^{-4}$	$0{,}97 \cdot 10^{-4}$
1 „	3,57	$2{,}69 \cdot 10^{-4}$	$1{,}76 \cdot 10^{-4}$
2 „	3,43	$3{,}71 \cdot 10^{-4}$	$2{,}78 \cdot 10^{-4}$
3 „	3,29	$5{,}13 \cdot 10^{-4}$	$4{,}20 \cdot 10^{-4}$
4 „	3,25	$5{,}61 \cdot 10^{-4}$	$4{,}68 \cdot 10^{-4}$
6 „	3,19	$6{,}45 \cdot 10^{-4}$	$5{,}52 \cdot 10^{-4}$
8 „	3,15	$7{,}08 \cdot 10^{-4}$	$6{,}15 \cdot 10^{-4}$
24 „	3,08	$8{,}31 \cdot 10^{-4}$	$7{,}38 \cdot 10^{-4}$
48 „	3,07	$8{,}5 \cdot 10^{-4}$	$7{,}6 \cdot 10^{-4}$
72 „	3,06	$8{,}7 \cdot 10^{-4}$	$7{,}8 \cdot 10^{-4}$
96 „	3,06	$8{,}7 \cdot 10^{-4}$	$7{,}8 \cdot 10^{-4}$
168 „	3,05	$8{,}9 \cdot 10^{-4}$	$8{,}0 \cdot 10^{-4}$

Tabelle XVI. Verolung des $^1/_3$ basischen Hexaquochromperchlorats bei 50° C.

Zeit	p_H-Wert	C_H	C_H-Zunahme
sofort	4,12	$0{,}76 \cdot 10^{-4}$	—
$^1/_2$ Std.	3,87	$1{,}35 \cdot 10^{-4}$	$0{,}59 \cdot 10^{-4}$
1 „	3,76	$1{,}74 \cdot 10^{-4}$	$0{,}98 \cdot 10^{-4}$
2 „	3,62	$2{,}40 \cdot 10^{-4}$	$1{,}64 \cdot 10^{-4}$
3 „	3,47	$3{,}39 \cdot 10^{-4}$	$2{,}63 \cdot 10^{-4}$
4 „	3,43	$3{,}72 \cdot 10^{-4}$	$2{,}96 \cdot 10^{-4}$
6 „	3,37	$4{,}27 \cdot 10^{-4}$	$3{,}51 \cdot 10^{-4}$
8 „	3,33	$4{,}68 \cdot 10^{-4}$	$3{,}92 \cdot 10^{-4}$
24 „	3,21	$6{,}16 \cdot 10^{-4}$	$5{,}40 \cdot 10^{-4}$
48 „	3,18	$6{,}60 \cdot 10^{-4}$	$5{,}84 \cdot 10^{-4}$
72 „	3,16	$6{,}92 \cdot 10^{-4}$	$6{,}16 \cdot 10^{-4}$
96 „	3,15	$7{,}08 \cdot 10^{-4}$	$6{,}32 \cdot 10^{-4}$
168 „	3,14	$7{,}25 \cdot 10^{-4}$	$6{,}50 \cdot 10^{-4}$

Die bei 50° C verolten $^1/_3$ basischen Hexaquochromsalzlösungen wurden bei 0° C mit N-Salzsäure titriert (Tabelle XVII, XVIII, XIX und Fig. 8).

Tabelle XVII. Titrieren der verolten $^1/_3$ basisch. Hexaquochromchloridlösung bei 0° C.

N-Salzsäure	p_H-Wert	C_H
0 ccm	3,08	$8{,}3 \cdot 10^{-4}$
0,66 „	2,74	$1{,}83 \cdot 10^{-3}$
1,66 „	2,47	$3{,}40 \cdot 10^{-3}$
2,66 „	2,21	$5{,}12 \cdot 10^{-3}$
3,66 „	2,17	$6{,}75 \cdot 10^{-3}$
4,66 „	2,07	$8{,}5 \cdot 10^{-3}$
5,66 „	1,99	$10{,}2 \cdot 10^{-3}$
6,16 „	1,96	$11{,}0 \cdot 10^{-3}$
6,66 „	1,93	$11{,}7 \cdot 10^{-3}$
C_H-Zunahme durch Zusatz von HCl		$10{,}9 \cdot 10^{-3}$

Tabelle XVIII. Titrieren der verolten $^1/_3$ basischen Hexaquochromnitratlösung bei 0° C.

N-Salzsäure	p_H-Wert	C_H
0 ccm	3,07	$8{,}5 \cdot 10^{-4}$
0,66 „	2,73	$1{,}86 \cdot 10^{-3}$
1,66 „	2,45	$3{,}55 \cdot 10^{-3}$
2,66 „	2,28	$5{,}24 \cdot 10^{-3}$
3,66 „	2,16	$6{,}92 \cdot 10^{-3}$
4,66 „	2,06	$8{,}7 \cdot 10^{-3}$
5,66 „	1,98	$10{,}5 \cdot 10^{-3}$
6,16 „	1,95	$11{,}2 \cdot 10^{-3}$
6,66 „	1,92	$12{,}0 \cdot 10^{-3}$
C_H-Zunahme durch Zusatz von HCl		$11{,}1 \cdot 10^{-3}$

Tabelle XIX. Titrieren der verolten $^1/_3$ basischen Hexaquochromperchloratlösung bei 0° C.

N-Salzsäure	p_H-Wert	C_H
0 ccm	3,16	$6{,}9 \cdot 10^{-4}$
0,66 „	2,77	$1{,}70 \cdot 10^{-3}$
1,66 „	2,47	$3{,}38 \cdot 10^{-3}$
2,66 „	2,30	$5{,}00 \cdot 10^{-3}$
3,66 „	2,17	$6{,}75 \cdot 10^{-3}$
4,66 „	2,08	$8{,}3 \cdot 10^{-3}$
5,66 „	2,01	$9{,}8 \cdot 10^{-3}$
6,16 „	1,97	$10{,}7 \cdot 10^{-3}$
6,66 „	1,94	$11{,}5 \cdot 10^{-3}$
C_H-Zunahme durch Zusatz von HCl		$10{,}8 \cdot 10^{-3}$

Die Zunahme der Wasserstoffionen-Konzentration in der Lösung stimmt mit der zugesetzten Salzsäuremenge überein, die $C_H = 10{,}9 \cdot 10^{-3}$ betragen soll. Hierbei zeigte es sich auch, daß die Säure überhaupt nicht verbraucht worden war, d. h. die Lösungen vollständig verolt waren.

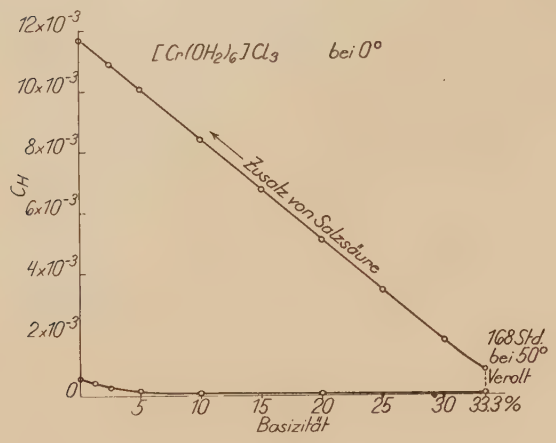


Fig. 8

Zusammenfassung.

1. Bei 0^0 $^1/_3$ basisch gemachte Chromichloridlösungen wurden mit Salzsäure konduktometrisch und potentiometrisch zurücktitriert bis zum Hexaquosalz, die Leitfähigkeit der Endlösung war ebenso groß wie eine mit einer äquivalenten Menge NaCl versetzten Hexaquochloridlösung. Monohydroxosalz gibt also mit Säure wieder Hexaquosalz ohne Nebenreaktion. Analoge p_H-Messungen führten zu der gleichen Schlußfolgerung.

2. Die Verolungsgeschwindigkeit ist bei 0^0 sehr gering, bei 50^0 genügen 168 Stunden, um einen konstanten Verolungszustand zu erreichen, 10 Minuten langes Kochen verolt energischer als 168stündiges Erhitzen auf 50^0.

3. Bei der Verolung von Chromichlorid, -nitrat und -perchlorat in wässeriger Lösung konnte ein Anioneneinfluß nicht festgestellt werden.

4. Verolte Lösungen, die bei 0^0 mit äquivalenten Salzsäuremengen titriert wurden, zeigten bei Leitfähigkeits- und p_H-Messungen, daß die zugesetzte Säure nicht verbraucht wird.

Aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Breslau (Direktor: Prof. Dr.-Ing. P. Böning).

Zur Theorie der Isolierstoffe.

Von P. Böning (Breslau).

(Eingegangen im Juli 1940)

Eine Elektrotechnik im heutigen Sinne wäre undenkbar, gäbe es nicht zwei Stoffarten, die grundlegend voneinander verschieden sind: solche, die Elektronen durchlassen, und solche, die elektronendicht sind. Denn, um eine Energiemenge, deren Träger Elektronen sind, von einem Ort (A) nach einem anderen (B) zu befördern, muß notwendigerweise auf die Elektronen ein Zwang ausgeübt werden, der sie den vorgeschriebenen Weg (von A nach B) innehalten läßt. Ein Draht aus Metall, also einem elektronendurchlässigen Stoff, bietet diesen Weg; die ihn umgebende Hülle aus elektronendichtem Isolierstoff aber übt jenen Zwang aus und hindert die unter Druck (Spannung) stehenden Elektronen daran, vom Wege abzuweichen. So notwendig also die Elektrotechnik gute Elektronenleiter braucht, so wichtig für sie sind gute Isolierstoffe. Die primäre Forderung, die an diese Stoffe gestellt wird, ist die der Undurchlässigkeit für Elektronen; in zweiter Linie kommen für ihre Bewertung mechanische Eigenschaften in Betracht, etwa ihre Festigkeit, Elastizität und Zähigkeit. Dagegen spielt die chemische Natur der Isolierstoffe an sich eine durchaus sekundäre Rolle; sie ist allerdings maßgebend für ihre Beständigkeit. So stellt der Elektrotechniker Isolierstoffe des unterschiedlichsten Herkommens und chemischen Aufbaues unmittelbar nebeneinander: natürliche und künstliche, organische und anorganische, kristalline und kolloide Stoffe.

Alle Isolierstoffe sind nicht absolut elektronendicht: überschreitet ihre elektrische Beanspruchung gewisse Werte, so werden die elektrischen Bindungskräfte, die ihre Atome und Moleküle zusammenhalten, überwunden, und es tritt ein Durchbruch der Elektronen von Elektrode zu Elektrode ein. Aber die hierzu notwendigen elektrischen Feldstärken — die Rechnung ergibt 10^7 bis 10^8 V/cm — sind so hoch, daß alle Isolierstoffe vom Standpunkt des Elektrotechnikers aus als elektronenfest und damit auch als elektronendicht angesehen werden können. Dennoch ergibt sich aus der Erfahrung, daß sämtliche zur Isolierung verwendeten Stoffe nicht das ideale Verhalten zeigen, wie auf Grund der obigen, physikalisch wohlbegründeten Feststellung erwartet werden kann. Das zeigt sich am auffallendsten an der Tatsache, daß ein Durchschlag bei einer um viele Größenordnungen kleineren Feldstärke beobachtet wird, als nach Maßgabe der Elektronenfestigkeit möglich sein sollte. Auch andere Erscheinungen, die man unter dem Begriff der „dielektrischen Anomalien" zusammen-

faßt, sind nicht aus der chemischen Grundnatur der Stoffe heraus zu deuten. Man muß daher dem idealen Isolierstoff, dem reinen Dielektrikum, den „realen" Stoff gegenüberstellen. Die Eigenheiten der realen Isolierstoffe, die sie unter elektrischer Beanspruchung zeigen, bestimmen ihre praktische Verwendbarkeit; es hat daher nie an Bemühungen gefehlt, ihre Ursachen zu ergründen, um gegebenenfalls den Hebel zu Verbesserungen der Stoffe ansetzen zu können. So entstanden die von Maxwell begründete und von Wagner[1]) ausgebaute Inhomogenitätstheorie sowie die Dipoltheorie von Debye[2]), deren Grundzüge schon in den Vorstellungen von Kohlrausch[3]) zu finden sind. Beide Theorien erklären eine Reihe von Eigentümlichkeiten der realen Isolierstoffe und führen auf mathematische Beziehungen, die den Beobachtungen entsprechen. Die Beziehungen haben zum Teil die gleiche Form; da die Theorien aber auf grundsätzlich verschiedenen Vorstellungen beruhen, haben die in den Beziehungen auftretenden Parameter auch gänzlich verschiedene Bedeutung. Hierin liegt offenkundig ein Widerspruch, da eine physikalische Erscheinung immer nur eine einzige, richtige Deutung zuläßt. Aus diesem Grunde und aus dem weiteren, daß weder die Inhomogenitätstheorie noch die Dipoltheorie alle Seiten des Erscheinungskomplexes zu erklären vermögen, hat Verfasser[4]) die Frage aufgeworfen, ob das anomale Verhalten der Isolierstoffe nicht eine gänzlich andersartige Ursache habe. Es gelang in der Tat, einen Mechanismus zu ermitteln, der nicht nur für alle Stoffe gilt, sondern auch sämtliche Anomalien zu deuten gestattet.

Das gleichartige Verhalten der Stoffe aller Art unter elektrischer Beanspruchung konnte schwerlich in ursächlichen Zusammenhang gebracht werden mit ihrem chemisch-molekularen Aufbau, da sich dieser gerade durch große Unterschiede von Stoff zu Stoff auszeichnet; die Stoffe mußten notwendigerweise irgend etwas Gemeinsames aufweisen. Ihre Durchmusterung ergab, daß sie alle ohne Ausnahme, und gleichgültig, ob sie dem Mineralreich, dem Pflanzen- oder Tierreich oder dem Reich der Kunststoffe entstammen, unter den Begriff der kompaktdispersen Stoffe fallen. Hier knüpfte die Theorie an, wobei sie sich weitgehend auf die Ergebnisse der Kolloidforschung stützen konnte.

Es sei ausgegangen von der Tatsache, daß kolloide bis grobdisperse Teilchen in flüssigen Dispergentien die Träger (meist negativer) elektrischer Ladungen, Ionen, sind, die durch Adsorptionskräfte angezogen und festgehalten werden (Nachweis durch Elektrophorese). Die Teilchen werden umschwärmt von der gleichen Menge Ionen entgegengesetzten Ladungssinns, so daß das Ganze, das disperse Gebilde, elektrisch neutral erscheint. Wenn nun dem dispersen Gebilde, z. B. einer Tonsuspension, die Flüssigkeit entzogen wird, so packen sich die Einzelteilchen zusammen, ohne ihre Individualität zu verlieren; sie bilden schließlich einen kompaktdispersen Körper. Die adsorbierten Ladungen bleiben, dank der festhaltenden Kräfte, erhalten und haften an den Wänden der den Körper durchziehenden Poren und Kanäle („Haftionen"). Ihnen gegenüber, in der noch in den Poren verbleibenden Flüssigkeit, befinden sich die leichter beweglichen Ionen, die das Ganze neutralisieren („Ergänzungs-" oder „Gleitionen"). Daß dem so ist, beweist die Erscheinung der Elektroosmose: durch eine Tonschicht, die zwei Wasserräume trennt, setzt sich das Wasser in Bewegung, wenn eine elektrische Spannung zwischen den Wasserräumen herrscht. Es sind die positiven Ergänzungsionen, die unter dem Zwang des elektrischen Feldes nach der Kathode wandern und dabei das Wasser durch die engen Poren des Tons mitnehmen. Es ist nun bedeutsam, daß die Elektroosmose außer an Tonschichten auch an „Diaphragmen" aus beliebigen anderen (nichtleitenden) Stoffen beobachtet werden kann[5]). Neben gesinterten oder gefritteten Pulvern aus anorganischen Stoffen zeigen ebenso organische Stoffe, wie Holz, Papier und selbst Kollodiumhäutchen, den Charakter von Diaphragmen. In den meisten Fällen hat sich dabei ergeben, daß die Haftionen an den Kanalwänden negativen Ladungssinn haben, also den gleichen wie die dispersen Teilchen, aus denen sie nach dem Beispiel des Tons hervorgegangen sein könnten. Unter einem Diaphragma werde daher folgendes verstanden: es ist ein Körper, der aus einem kompaktdispersen Stoff besteht und daher eine

[1]) K. W. Wagner, Übersichtliche Darstellung und Schrifttum in H. Schering, Die Isolierstoffe der Elektrotechnik (Berlin 1924).

[2]) P. Debye, Physik. Z. 13, 97 (1912); Polare Molekeln (Leipzig 1929).

[3]) R. Kohlrausch, vgl. L. Graetz, Hdb. der Elektrizität und des Magnetismus, Bd. I, Abschnitt E. v. Schweidler, Zusammenstellung älterer Arbeiten.

[4]) P. Böning, Elektrische Isolierstoffe (Braunschweig 1938). Dort auch viele weitere Schrifttumshinweise.

[5]) Vgl. P. H. Prausnitz und J. Reitstötter, Elektrophorese, Elektroosmose, Elektrodialyse (Dresden und Leipzig 1931).

übermolekulare Struktur aufweist. Zwischen den einzelnen Strukturelementen verbleiben durchgehende Kanäle, die für Flüssigkeit (oder mindestens für Ionen, vgl. später) durchlässig sind. An den Kanalwänden, den inneren Grenzflächen der Stoffe, haften auf Grund von Adsorptionskräften Grenz- oder Haftionen. Die zur Neutralisation des ganzen erforderlichen Ergänzungs- oder Gleitionen lagern sich, mehr oder weniger frei beweglich, als zweite Schicht über die Grenzionen [Doppelschichttheorie, Quincke[6])].

Prüft man die Isolierstoffe auf ihre Dia-, phragmanatur, so findet man eine ganze Reihe, auf die die obige Begriffsbestimmung ohne weiteres zutrifft. Als Beispiel seien nur genannt: Speckstein, Schiefer, Papier, Preßspan; man kann mit ihnen die Elektroosmose verwirklichen. Dagegen gibt es Stoffe, die keine Elektroosmose im herkömmlichen Sinne zulassen; zu diesen gehört der Kautschuk. Aber gerade dieser Stoff kann als Vorbild eines Isolierstoffes gemäß der neuen Theorie hingestellt werden. Es sei auf die Entstehung einer Kautschukschicht durch Elektrophorese hingewiesen. Wird durch ein Latexbad ein Strom von Elektrode zu Elektrode geschickt, so wandern die Kautschukteilchen nach der Anode und setzen sich dort ab. Bei dem bekannten hohen Isoliervermögen des Kautschuks sollte man annehmen, daß schon eine äußerst dünne Haut auf der Elektrode jeglichen Strom unterbinden und weitere Abscheidungen unmöglich machen würde. Das tritt keinesfalls ein; es können Schichten bis 30 mm Stärke erzielt werden. Dabei weist das Erzeugnis die gleichen oder bessere Eigenschaften auf als das auf gewöhnliche Art entstandene. Diese zunächst erstaunliche Tatsache beruht auf folgendem: Die Kautschuktröpfchen fließen an der Anode nicht ineinander, sondern wahren ihre Individualität dank einer sie umgebenden zähen Hülle. Sie bilden eine mehr oder weniger dichte Packung mit Poren und Kanälen. Die Kanäle werden, solange der Strom fließt, dadurch offengehalten, daß die positiven Ionen und mit ihnen Wasserteilchen von der Anode fortgetrieben werden. Erst, wenn der Strom aufhört, quetschen sich die Kanäle zusammen und scheiden dabei die noch verbleibende Feuchtigkeit — bis auf Spuren — aus. Da die Kautschukteilchen ihre adsorbierten negativen Ladungen behalten, so müssen auch ebenso viele positive Ionen in den Kanälen stecken bleiben.

Die geringe Durchgangsleitfähigkeit des Kautschuks — wie die aller anderen Isolierstoffe — beruht darauf, daß in den Kanälen außer den Haft- und Gleitionen noch Ionen gewöhnlicher Art, die der dissoziierten elektrolytischen Flüssigkeit, vorhanden sind[7]). Man kann die Stoffe danach beurteilen, in welchem Verhältnis diese verschiedenen Ionenarten zueinander stehen. An sich ist jedes Verhältnis möglich; aber man kann die Isolierstoffe in drei Gruppen einteilen, die in folgender Weise gekennzeichnet sind:

1. Gruppe (Speckstein); sie hat wasserdurchlässige Kanäle;

2. Gruppe (Hartpapier); sie ist hygroskopisch;

3. Gruppe (Kautschuk); sie nähert sich dem Grenzfall, daß alle Ionen zu Haft- und Gleitionen geworden sind.

Wird ein als Diaphragma im obigen Sinn angesehener Isolierstoff zwischen Elektroden einem elektrischen Feld ausgesetzt, so tritt folgendes ein:

a) Durch den dissoziierten Elektrolyten in den Kanälen fließt ein dauernder Strom („Reststrom").

b) Die Gleitionen werden, sofern eine Mindestfeldstärke überschritten wird, nach der Elektrode engegengesetzten Vorzeichens verschoben, dort gestaut, oder ganz oder teilweise ausgeschieden bzw. entladen.

Enthalten die Kanäle Wasser (1. Gruppe), so wird es mitgenommen und ausgeschieden.

c) Durch die Abwanderung der Gleitionen werden die Haftionen freigelegt; wird eine Höchstfeldstärke erreicht, so reißen sie ab und bewegen sich nach der Elektrode entgegengesetzten Vorzeichens.

Auf Grund dieser Vorgänge können folgende Erscheinungen an den Isolierstoffen gedeutet werden.

1. Spannungsverteilung und Raumladung. Bei Gleichspannung weicht die Spannungsverteilung zwischen den Elektroden von der Form ab, die sie nach den Regeln der Elektrostatik haben müßte. Diese Tatsache kann weder mit der Inhomogenitätstheorie noch mit der Dipoltheorie erklärt werden. Sie ist aber eine natürliche Folge des Vorganges unter b. Im Stoff ergeben sich Gebiete mit überwiegend positiven bzw. negativen Ladungen (Raumladungen): auf der einen Seite sind es die

[6]) G. Quincke, Poggend. Ann. **113**, 635 (1861).

[7]) G. Jaffé, Ann. Physik **16**, 217 (1933). J. weist in dieser Veröffentlichung darauf hin, daß die Anomalien beim Stromdurchgang durch dielektrische Stoffe unmöglich durch die Bewegung von Ionen gedeutet werden können, die sich in jeder Beziehung ebenso verhalten, wie die normalen elektrolytischen Ionen.

Ladungen der freigelegten Haftionen, auf der anderen die der zusammengedrängten Gleitionen, sofern sie nicht vollständig ausgeschieden werden.

2. Elektrischer Durchschlag.

Der Vorgang unter c, das Abreißen der Haftionen, wird mit dem realen elektrischen Durchschlag identifiziert, der eintritt, wenn die Spannung am Stoff einen gewissen Wert überschreitet („Ionendurchschlag", im Gegensatz zum „Elektronendurchschlag"). Dieser Durchschlagsmechanismus begreift eine Zeitabhängigkeit in sich, die der Elektronendurchschlag nicht kennt. Durch die Raumladungen wird die Spannungsverteilung in dem Sinne beeinflußt, daß sich zumindest an einer Elektrode eine höhere Feldstärke ausbildet, als der elektrostatischen Spannungsverteilung im ersten Augenblick der Spannungseinwirkung entspricht. Hier kann demnach die Durchschlagsfeldstärke bereits erreicht sein, wenn die mittlere Feldstärke noch wesentlich geringer ist. Es tritt ein Partialdurchschlag ein, der aber den Volldurchschlag sofort nach sich zieht. Die Feldumbildung durch Gleitionenverschiebung braucht Zeit, daher ist die Durchschlagspannung um so kleiner, je länger der Spannungsstoß dauert.

3. Rückspannung und anomale Ströme.

Können die unter dem Zwange des Feldes nach einer Elektrode verschobenen Gleitionen den Stoff nicht verlassen, etwa infolge besonderer Verhältnisse (Oberflächenspannung) an der Oberfläche, so werden sie dort zusammengepfercht. Wird der äußere Zwang dadurch aufgehoben, daß die Elektroden kurzgeschlossen werden, so kehren die Gleitionen an ihre früheren Standorte zurück. Damit ist ein Strom in der Verbindung der Elektroden verknüpft, der allmählich — unter Umständen in Tagen und Wochen — abklingt („Rückstrom").

Wird der Rückstrom verhindert, indem die Elektroden wieder isoliert werden, so ergibt sich ein Wiederaufladen, eine „Rückspannung" an den Elektroden. Beim erstmaligen Anlegen einer Spannung an einen Isolierstoff stellt sich außer dem normalen Ladestrom ein „anomaler Ladestrom" ein, der durch die Verschiebung der Gleitionen bedingt ist.

4. Kapazitätsänderungen.

Der anomale Ladestrom schafft mehr (u. U. viel mehr) Ladungen auf die Elektroden, als der geometrischen Kapazität der Anordnung (des Kondensators) entspricht. Die Kapazität oder die Dielektrizitätskonstante scheinen ihre Werte zu ändern und zwar zu vergrößern. Die Erscheinung erklärt sich aus der Gleitionenbewegung und ist damit von allen Faktoren abhängig, die hierauf von Einfluß sind, also von der Spannung, Zeit, Frequenz und Temperatur.

5. Dielektrische Verluste.

Man versteht unter dielektrischen Verlusten einmal die Gesamtverluste, die im Isolierstoff unter Wechselspannung auftreten, dann aber insbesondere den Anteil, der nicht durch die Gleichstromleitfähigkeit (Reststrom) erklärt werden kann. Die besonderen dielektrischen Verluste können um einige Größenordnungen größer sein als die durch den Reststrom bedingten. Sie erklären sich durch die Wärmemenge, die die im Wechselfeld hin und her geschobenen Gleitionen notwendigerweise erzeugen müssen. Auch die Verluste sind abhängig von der Spannung, Frequenz und Temperatur.

Auf Grund dieser Ausführungen kann auf das elektrische Verhalten der Stoffe geschlossen werden, wenn ihre Diaphragmanatur feststeht. Verhält sich anderseits ein Stoff in gleicher Weise, so muß umgekehrt gefolgert werden, daß er den gleichen Aufbau zeigt, also ein kompaktdisperses Gebilde darstellt. Dies trifft zu bei kristallinen Stoffen, wie Marmor, Paraffin, Naphthalin und selbst bei ausgesprochenen Kristallen, wie Quarz, Kalkspat u.a. Kristalle sind keineswegs so ideal gebildet, wie es die Gittertheorie verlangt. Die mechanischen Anomalien, z. B. die gittertheoretisch nicht deutbare Plastizität der „Real"kristalle, erklärt Smekal[8]) mit dem Vorhandensein von „Lockerstellen", die sich über den ganzen Kristall verteilen. Ebenso führt Rogowski[9]) die zu geringe elektrische Festigkeit auf Störungen im Idealbau zurück. Daß die Realkristalle ein — neben dem Gitterverband bestehendes — Spaltengefüge aufweisen, geht aus folgendem hervor. Siedentopf[10]) hat Steinsalz mittels Kathodenstrahlen blau und rot gefärbt. Unter dem Ultramikroskop ließen sich dann glänzende Teilchen erkennen, die längs den Spaltflächen gelagert waren. Dies spricht dafür, daß sich in den Spaltenräumen ein Stoff anderer Art befindet, der den Strahlen gegenüber empfindlicher ist als die Kristalle

[8]) A. Smekal, Über den Aufbau der Realkristalle, Sonderdruck eines Vortrags, Physiker-Kongreß (Como 1927).

[9]) W. Rogowski, Arch. Elektrotechnik **18**, 123 (1927).

[10]) H. Siedentopf, Physik. Z. **6**, 855 (1905).

selbst. Verfasser[11]) hat die Vermutung ausgesprochen, daß die Kristalle einem Bauwerk ähneln, das aus formgleichen Bausteinen, den Kristallindividuen, besteht, die durch den gleichen Stoff in kolloider Form (als Mörtel) verbunden sind. Man kann sich das Wachstum eines Kristalls in einer Flüssigkeit, die den Stoff in beiden Formen gelöst enthält, etwa so vorstellen, daß sich abwechselnd kristallische und kolloide Schichten ansetzen (etwa beginnend mit einem kolloiden Keim). In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert, daß nach einem Befund von Mikhalev[12]) Zink und Kadium aus einer Sulfatlösung periodisch nacheinander elektrolytisch abgeschieden werden. Die Dauer der Perioden ist dabei außer von der Stromdichte abhängig von kolloiden Zusätzen (Leim, Gelatine).

Enthält die Mutterflüssigkeit Fremdstoffe, so werden sie bei der Bildung der Kristalle beiseite gedrängt, finden aber Raum in den Mörtelschichten. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß bei den elektrischen Erscheinungen gerade den Fremdstoffen (Ionen) eine bedeutende Rolle zukommt. So konnte Joffé[13]) feststellen, daß der Reinheitsgrad der Kristalle von Einfluß auf das elektrische Verhalten ist. Es ist auch verständlich, daß der elektrische Durchschlag seinen Weg längs den Spaltenebenen (Fugen!) wählt, Inge und Walther[14]). In jüngster Zeit hat Balarew[15]) eine Fülle von Untersuchungsergebnissen zusammengetragen, die darauf hinweisen, daß die natürlichen sowohl wie die künstlichen Kristallsysteme eine übermolekulare Struktur aufweisen, die mit „Verwachsungskonglomerat" bezeichnet wird. Gemäß den theoretischen Betrachtungen, die auf Gedanken von Wo. Ostwald und v. Buzágh[16]) über den Feinbau und die Stabilität kleiner Kriställchen zurückgehen, „wachsen die Kristallsysteme im allgemeinen Blöckchen nach Blöckchen auf, wobei diese Art des Aufwachsens thermodynamische Gründe hat und demnach eine unvermeidliche Erscheinung ist". Interessant ist, daß die Kristallblöckchen kolloide oder etwas größere Abmessungen haben.

Wenn schon den klaren, ideal erscheinenden Kristallen übermolekulare Diskontinuitäten zugeschrieben werden müssen, wieviel mehr den kristallinen Konglomeraten wie Marmor, Paraffin und ähnlichen? In der Tat konnte Verfasser gerade an diesen Stoffen alle Folgerungen aus der Theorie nachprüfen, so verschieden ihre chemische Natur ist. So ergaben sich Raumladungen, Ladungswolken, die sich hin und her verschieben ließen, wodurch ein wesentliches Element der Theorie seine Bestätigung fand. Weder die Inhomogenitätstheorie noch die Dipoltheorie bieten hierfür eine Deutung.

Ganz ähnliche Betrachtungen lassen sich über den Isolierstoff Glas anstellen. Glas wird im allgemeinen als ein homogener, isotroper Stoff angesehen, vor allem wohl deshalb, weil er sowohl optisch als auch in manchen Fällen röntgenoptisch leer erscheint. Wegen dieser vermeintlich idealen Beschaffenheit ist es vielfach zu Untersuchungen benutzt worden, die das Ziel hatten, die Natur des elektrischen Durchschlags zu ergründen. Aber das Glas zeigt die gleichen elektrischen Eigenheiten wie alle anderen Isolierstoffe, auch in seiner reinsten Form als Quarzglas. Schon aus diesem Grunde müßte dem Glas eine übermolekulare Struktur zugeschrieben werden, wenn nicht bereits von seiten der Silikatchemie Aussagen in diesem Sinne vorlägen. Allerdings weichen die Ansichten nicht unerheblich voneinander ab, was sich zum Teil wohl daraus erklärt, daß die Zahl der möglichen Zusammensetzungen von Glasbildnern außerordentlich groß ist. Berger[17]) nimmt an, daß beim Übergang eines Glases, z. B. eines Alkali-Kalk-Silikatglases, aus dem schmelzflüssigen in den zähflüssigen Zustand sich Einzelgebilde mit hohem Molekulargewicht aus den Silikatresten bilden. An diese sollen sich bei fallender Temperatur Kalziumionen mehr und mehr anlegen, während die Natriumionen frei beweglich bleiben. Erst beim Übergang in den formbeständigen, elastischen Zustand werden auch die Natriumionen stärker gebunden; sie bleiben aber die alleinigen Träger eines Stromes, der beim Anlegen einer Spannung auftritt. Die Ähnlichkeit dieser Vorgänge mit denen in kompaktdispersen Stoffen (Haft- und Gleitionen) ist unverkennbar. Die Theorie von Zachariasen[18]) nimmt dagegen eine isotrope Verteilung der Atome und Ionen an, die ein Raumgitter — allerdings mit ungleichen Maschen — bilden. Die Maschen werden so groß angenommen, daß die Natriumionen hindurchtreten können. Diese Raumgittertheorie, die durch Untersuchungen

[11]) P. Böning, Z. Physik **66**, 581 (1930).
[12]) P. F. Mikhalev, C. R. Moskau **24**, 899 (1939).
[13]) A. Joffé, D. Rojansky und K. Sinjelnikow, Z. Physik **66**, 143 (1938).
[14]) L. Inge und A. Walther, Z. Physik **64**, 830 (1930).
[15]) D. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme (Dresden und Leipzig 1939).
[16]) Wo. Ostwald und A. v. Buzágh, Kolloid-Z. **47**, 314 (1929).
[17]) E. Berger, Glastechn. Ber. **5**, 398 (1927).
[18]) W. H. Zachariasen, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3841 (1932); Glastechn. Ber. **11**, 120 (1933).

von Warren[19]) mittels Röntgeninterferenzen gut bestätigt zu sein scheint, trägt dem Befund Rechnung, daß nur eine Ionenart beweglich ist.

Als weiteres Kriterium für die übermolekulare, man kann vielleicht sagen, kolloide Struktur des Glases, sei die Tatsache angeführt, daß notorische Kolloide wie Kautschuk, Harze, Lacke, Asphalt usw. auch in anderer z. B. mechanischer Hinsicht (Elastizität, Viskosität usw.) typisch „glasige" Eigenschaften zeigen, also Eigenschaften, die offenbar nicht chemisch, sondern strukturbedingt sind.

Auf isolierende Flüssigkeiten sei hier nur kurz eingegangen. Daß die Flüssigkeiten, selbst die einheitlichen, reinen, nicht so zu betrachten sind, als ob nur molekulare Diskontinuitäten vorhanden wären, darüber ist sich die Physik im wesentlichen wohl schlüssig geworden. Es bleibt abzuwarten, für welche Annahme sie sich entscheidet. Ganz allgemein kann der Zustand der Flüssigkeit dadurch gekennzeichnet werden, daß die Moleküle sich zu größeren Verbänden ordnen, derart, daß ein Molekül sich entweder für den einen oder für den anderen Verband entscheidet. Es müssen also Grenzen auftreten, an die sich die stets vorhandenen Fremdstoffe, insbesondere Ionen, anlagern werden.

Hierdurch wird die übermolekulare Struktur der Flüssigkeit stärker betont, um so mehr, je größer der Gehalt an Fremdstoffen ist (Entmischungstendenz). Die technischen flüssigen Isolierstoffe, die Öle, sind keine einheitlichen Flüssigkeiten, vielmehr Gemische, die außerdem stets einen gewissen Gehalt an kolloiden Bestandteilen haben, von kolloid dispergierten Gasen abgesehen. Die Struktur der Isolierflüssigkeiten ist nicht stabil, die Grenzen sind fließend; als Sitz von Ladungen werden sie sich mit diesen verschieben, sobald ein elektrisches Feld auftritt. Daher darf bei einem flüssigen Isolierstoff nicht das gleiche elektrische Verhalten erwartet werden wie bei einem festen. Die Erfahrung bestätigt dies.

Mögen die vorstehenden Ausführungen dargetan haben, welche Bedeutung der Strukturforschung im Rahmen der Kolloidwissenschaft für die Elektrotechnik zukommt. Mögen die Darlegungen aber auch dazu anregen, neben den bisherigen Forschungsmitteln auch die elektrischen Verfahren heranzuziehen, die nicht nur jene zu ergänzen berufen sind, sondern auch unmittelbar verwertbare Ergebnisse zu erzielen versprechen.

[19]) B. E. Warren, Z. Kristallogr. **86**, 349 (1933).

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Åbo-Akademie, Åbo, Finnland.

Zur Kenntnis der Konstitution der verdünnten Seifenlösungen.

III. Die Theorie der Hydrolyse.[1])

Von P. Ekwall (Åbo, Finnland). (Eingegangen am 21. Juni 1940)

McBains klassische Untersuchungen über die Konstitution der Seifenlösungen führten bekanntlich zu dem Ergebnis, daß die Seifensubstanz im Konzentrationsgebiet unterhalb des von ihm eingehend untersuchten Leitfähigkeitsminimums recht schnell in molekulardisperse Form übergeht und sich dann wie ein normaler Elektrolyt mit zwei einwertigen Ionen verhält. Schon im Jahre 1927 zeigte aber der Verfasser, daß dies nicht der Fall sein kann; aus Messungen der Leitfähigkeit, der Hydrolyse, der Oberflächenspannung, des Kolloidgehalts usw. ging deutlich hervor, daß die Seifen in dem betreffenden Verdünnungsgebiet sich nicht wie normale binäre Elektrolyte verhalten. Bei ziemlich großen Verdünnungen traten zwei charakteristische Konzentrationsgrenzen scharf hervor; die obere wurde schon damals die „kritische Konzentration" genannt, für die untere ist später der Name die „Grenzkonzentration" vorgeschlagen worden. In einer Reihe von Untersuchungen wurde in den folgenden Jahren die Lage dieser Konzentrationsgrenzen bei den verschiedenen Seifen und bei verschiedenen Temperaturen mit mehreren, sowohl direkten wie indirekten Methoden genau bestimmt. Hierbei wurde es immer deutlicher, daß besonders das Studium der Hydrolyseerscheinungen einen Weg darbietet, der zu einem tieferen Verständnis der Bedeutung der erwähnten Grenzen sowie der Konstitution der Seifenlösungen im allgemeinen führen kann, und wir haben uns deshalb in der Folgezeit darum bemüht, einen sicheren experimentellen Grund für eine Theorie der Hydrolyse zu legen.

[1]) Teil I und II Kolloid-Z. **77**, 320 (1936) und **85**, 16 (1938).

Die Entwicklung bis zum Jahre 1937.

Die ersten exakten Messungen der Hydroxylionenkonzentration wurden 1914—18 von Mc Bain[2]) ausgeführt. Mit zwei verschiedenen Methoden (mit der Wasserstoffelektrode und mit einem kinetischen Verfahren) wurde gezeigt, daß die Hydrolyse viel geringer ist, als vorher angenommen worden war. Die Hydroxylionenkonzentration steigt nicht unbedingt mit dem Seifengehalt der Lösung an, sondern nimmt wieder ab, sobald dieser einen gewissen Wert überschritten hat (bei 0,75n in Natrium- und bei 0,5n in Kaliumpalmitat-, sowie bei 0,05n in Natriumoleatlösungen bei 90°). Der Hydrolysegrad schien in dem untersuchten Konzentrationsgebiet mit abnehmender Konzentration zuzunehmen. — Die beiden Methoden gaben in verdünnten Lösungen (etwa unterhalb 0,05n Natriumpalmitat bei 90°) miteinander übereinstimmende Resultate; sobald in der Lösung größere Mengen kolloider Substanz auftraten, versagte das kinetische Verfahren. Die meisten Messungen wurden bei 90° ausgeführt; bei Zimmertemperatur schien eine gewisse Schwierigkeit bestanden zu haben, konstante Werte mit der potentiometrischen Methode zu erreichen. Bei dieser Temperatur wurde versucht, den Hydrolysengrad auch mit einer dritten Methode[3]), und zwar durch die titrimetrische Bestimmung der Alkalität des Filtrats nach der Ultrafiltration zu ermitteln (0,14—0,56n Natriumoleat- und 0,28—1n Kaliumlauratlösungen).

Im Jahre 1923 wurde von Leeten[4]) die Hydroxylionenkonzentration des Natriumoleats bei Zimmertemperatur in drei verschiedenen Konzentrationen gemessen. Es wurde hierbei die Wasserstoffelektrode verwendet.

Die Hydroxylionenkonzentration der Natriumlaurat-, myristat-, -palmitat- und -oleatlösungen bei Zimmertemperatur wurde später (1927—28) recht eingehend vom Verfasser[5]) untersucht. Sowohl mit der Wasserstoff- wie der Chinhydronelektrode (in den Fällen, wo diese verwendet werden konnte) wurden konstante und miteinander übereinstimmende Werte erzielt. Auch mit der Indikatorenmethode konnten in einzelnen Fällen befriedigende Resultate erreicht werden; meistens gab dieselbe aber zu niedrige p_H-Werte, vor allem wenn in den Seifenlösungen größere Mengen kolloider oder abgeschiedener Substanz vorkamen. — Die Messungen wurden bis zu recht großen Verdünnungen herab ausgedehnt. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchung waren: 1. daß die vom Verfasser mit verschiedenen anderen Methoden festgelegte „kritische Konzentration" im allgemeinen auch in der Konzentrationsabhängigkeit der Hydrolyse hervortrat; 2. daß der Hydrolysegrad unterhalb der erwähnten Konzentrationsgrenze mit abnehmendem Seifengehalt schnell kleiner wurde; erst bei den größten Verdünnungen, und zwar unterhalb der sogenannten „Grenzkonzentration", hörte diese Abnahme auf; hier war der Hydrolysegrad beinahe konstant. (In den Oleatlösungen erreichte die Hydroxylionenkonzentration schon bei 0,004—0,005n ein Maximum und hielt sich oberhalb dieser Konzentration beinahe unverändert; in eben dieser Gegend liegt die kritische Konzentration. — In den Myristatlösungen wurde das Maximum bei 0,006—0,008n erreicht; die kritische Konzentration liegt in derselben Gegend. Die Sättigungsgrenze des Myristats wird aber bei Zimmertemperatur bei etwa derselben Konzentration erlangt, wenn auch die überschüssige Substanz sich nicht sogleich abscheidet, sondern längere Zeit kolloid gelöst bleibt; hierdurch werden die Verhältnisse in diesem Falle etwas unübersichtlich. — Die kritische Konzentration des Laurats liegt bei 0,028n. Dieser Punkt trat auch in der p_H-Kurve deutlich hervor; das Ansteigen der Hydroxylionenkonzentration setzte sich aber in den Lauratlösungen noch oberhalb der erwähnten Grenze fort).

Von McBain und Hay[6]) wurde 1929 der Versuch gemacht, die Hydroxylionenkonzentration der Seifenlösungen mit der Indikatorenmethode zu bestimmen. Die Messungen galten sowohl den Natrium- wie Kaliumsalzen der Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Olein- und Behensäure (bei 90°, in einigen Fällen bei 20°). Es wurden bei 90° Werte derselben Größenordnung gefunden, wie die von McBain mit den vorher erwähnten Methoden ermittelten. Die Hydroxylionenkonzentration ging in den meisten Fällen mit steigendem Seifengehalt durch ein flaches Maximum, um dann wieder abzunehmen. Nach McBain geschieht dies, wenn die einfachen Fettsäureionen durch Ionenmizellen ersetzt werden, also bei verhältnismäßig hohen Konzentrationen (etwa 0,2n). — Die vom Verfasser ent-

[2]) J. W. Mc Bain und H. E. Martin, J. chem. Soc. London **1914**, 957; J. W. Mc Bain und T. R. Bolam, Ibid. **1918**, 825.

[3]) J. W. Mc Bain und W. J. Jenkins, J. chem. Soc. London **1922**, 2335.

[4]) W. Leeten, Z. Dtsch. Öl- u. Fett-Ind. **43**, 65 (1923).

[5]) P. Ekwall, Acta Acad. Aboensis math. phys. (IV) **6**, 43, 120, 162 (1927); (VI) **2**, 3 (1928).

[6]) J. W. Mc Bain und K. Hay, J. chem. Soc. London **1929**, 589.

deckten Fixpunkte der verdünnten Seifenlösungen, die Grenz- bzw. die kritische Konzentration, traten bei diesen Messungen nicht hervor.

Die Indikatormethode wurde auch von Madsen[7]) verwendet. Er untersuchte Natrium- und Kaliumseifen bei 100° und bei Zimmertemperatur. Bei der höheren Temperatur erreichte die Hydroxlionenkonzentration zwar kein Maximum, doch war ihre Konzentrationsabhängigkeit in den konzentrierten Lösungen viel kleiner als bei großer Verdünnung. Bei Zimmertemperatur wurde dagegen ein Maximum der Alkalität in mehreren Fällen, und zwar bei verhältnismäßig niedrigen Konzentrationen erreicht (Natriumlaurat: 0,01 n, -myristat: 0,004 n, -oleat: 0,0015 n).

Die Meßresultate verschiedener Forscher stimmten nicht immer miteinander überein. Zum Teil hat dies wohl auf der Anwendung verschiedener Meßmethoden beruht, zum Teil wohl auf verschiedenartigen Arbeitsverfahren auch in anderer Hinsicht. Faktoren, wie die Herstellung der Seifenpräparate, die Bereitung und das Alter der Lösungen, besonders aber die Wirkung der Luftkohlensäure, spielen nämlich bei der Bestimmung der Hydroxylionenkonzentration der Seifenlösungen eine große Rolle.

Trotz allen Unstimmigkeiten war durch die erwähnten Messungen doch hervorgegangen, daß die Hydrolysegleichgewichte der Seifen recht verwickelt sein müssen. Schon zu jener Zeit wurden auch einige Umstände bekannt, welche für das Verständnis der Natur dieser Gleichgewichte von Bedeutung geworden sind. Durch meine ersten Untersuchungen (1927) wurde nämlich der bei der Grenzkonzentration stattfindende Wechsel in der Art der Hydrolyseprodukte entdeckt (freie Fettsäure unterhalb, saure Seife oberhalb derselben); ebenso wurde die Aufmerksamkeit auf das Verschwinden der abgeschiedenen sauren Seife oberhalb der kritischen Konzentration gerichtet, und dieses Verschwinden mit dem oberhalb der betreffenden Konzentrationsgrenze experimentell nachgewiesenen schnellen Zuwachs der kolloiden Substanz in ursächlichen Zusammenhang gebracht.

Für die Entwicklung einer Theorie der Hydrolyse wurde nun das einwandfreie Festlegen der Natur und der Zusammensetzung der sauren Seifen eine notwendige Voraussetzung. Teils durch McBains, teils durch meine Arbeiten[8]) ist allmählich klargelegt worden, daß die sauren Seifen nicht Adsorptions-, sondern Molekularverbindungen bestimmter stöchiometrischer Zusammensetzung sind. Die zwischen der Grenz- und der kritischen Konzentration auskristallisierte saure Seife hat die Zusammensetzung:

1 Mol Seife · 1 Mol Fettsäure.

Oberhalb einer gewissen Temperatur tritt die abgeschiedene saure Seife in kristallinisch-flüssiger Form auf und scheint dann die Zusammensetzung:

2 Mol Seife · 1 Mol Fettsäure · x Mol Aqua

zu haben. Von etwa gleicher Zusammensetzung scheint auch die gelöste saure Seife in der Gegend der kritischen Konzentration zu sein. Oberhalb der kritischen Konzentration kommt die saure Seife in kolloider Form vor. Über ihre Zusammensetzung herrscht noch Unsicherheit.

Die wechselnde Art und Zusammensetzung der Hydrolyseprodukte muß selbstverständlich bei jedem Versuch zu einer Theorie der Hydrolyse Ausgangspunkt sein. Es muß aber außerdem berücksichtigt werden, daß die erwähnten Veränderungen immer recht plötzlich und bei bestimmten, für jede Seife charakteristischen Konzentrationen eintreten und daß hierbei die früheren Hydrolyseprodukte ganz verschwinden. Dazu muß die Theorie noch das bemerkenswerte Verhalten erklären können, daß der Hydrolysegrad innerhalb eines mittleren Konzentrationsgebiets mit zunehmendem Seifengehalt steigt und daß die Hydroxylionenkonzentration bei höherer Konzentration beinahe konstant wird oder sogar wieder abnimmt.

McBain scheint der Ansicht gewesen zu sein, daß in allen Seifenlösungen ausschließlich die einfachen Fettsäureionen hydrolysieren, auch dann, wenn reichlich Ionenmizellen vorkommen. Die entstandene Fettsäure vereinigt sich dann unter Umständen mit neutraler Seife zu saurer Seife. Auch ich ging anfangs von einer ähnlichen Auffassung aus. Es wurden aber schon frühzeitig Beobachtungen gemacht, welche ebensogut oder sogar besser in anderer Weise erklärt werden konnten. Sobald die stufenweise Veränderung der Hydrolyseprodukte (welche ja als eine stufenweise Assoziation, Fettsäure → saure Seife 1:1 → saure Seife 2:1, betrachtet werden kann) klargelegt worden war, mußte man sich nämlich fragen, ob dieselbe nicht auf tiefer liegende Konstitutionsänderungen der Seifenlösungen hindeutete und die Folge derselben darstellt. Diese Konstitutionsänderungen würden voraussichtlich in einer fortschreitenden Assoziation der Seifensubstanz zu suchen sein.

[7]) Th. Madsen, Dissertation (Kopenhagen 1930).
[8]) P. Ekwall, Kolloid-Z. **80**, 77 (1937). Daselbst vollständige Literaturangaben.

Das Vorkommen einer, und zwar sehr weitgehenden, Assoziation in den Seifenlösungen wurde bekanntlich zuerst von McBain experimentell nachgewiesen. Diese Assoziation führt zur Bildung kolloider Substanz, tritt aber nach McBain's Theorie erst bei verhältnismäßig hoher Konzentration auf, etwa oberhalb 0,1 n. Unterhalb dieser Konzentration sollten nur einfache Seifenmolekeln bzw. Fettsäureionen vorkommen. Die Anzeichen einer schon bei viel größerer Verdünnung anfangenden Assoziation fehlten aber nicht. Die Entdeckung z. B. der kritischen Konzentration des Laurats bei 0,028n und der experimentelle Nachweis, daß die Hydroxylionenkonzentration, die Dichte, die Lichtbrechung, die Viskosität, die Oberflächenspannung gerade hier eine Unstetigkeit aufweisen und von hier ab die molare Leitfähigkeit schnell ab- und der Kolloidgehalt zunimmt, zeigte deutlich, daß die Assoziation schon bei viel niederer Konzentration anfängt, als McBain angenommen hatte[9]). Die hier eintretende Änderung der Zusammensetzung der sauren Seife von 1 NaL·1 HL zu einer alkalireicheren kann daher nur die eine Seite einer tiefgreifenden Konstitutionsänderung sein. Bei noch niedrigerer Konzentration (0,006n) wurde gleichzeitig die Grenzkonzentration des Laurats u. a. durch die bei ihr auftretenden Unstetigkeiten im Verlauf der molaren Leitfähigkeit, der Oberflächenspannung und des Hydrolysegrades entdeckt[9]). Die mit steigendem Molekulargewicht der Seife schnell und regelmäßig abnehmende Grenzkonzentration (Natriumlaurat 0,006n, -myristat 0,0012n, -palmitat 0,00025n) deutete auf eine schon bei diesen großen Verdünnungen anfangende Assoziation hin, bei welcher die Anziehung der Kohlenwasserstoffketten der Fettsäuren die bestimmende Rolle spielt. Auch der bei der Grenzkonzentration stattfindende Wechsel in der Art des Hydrolyseprodukts schien also in ursächlichem Zusammenhang mit tiefer liegenden Konstitutionsänderungen zu stehen.

Zu jener Zeit wurde vor allem mit einer Assoziation der undissozierten Seifenmolekeln gerechnet. Ich machte auf die Möglichkeit des Vorkommens nicht nur von Aggregaten kolloider Dimensionen, sondern auch von Doppelmolekeln, dreifachen Molekeln usw. aufmerksam[10]); es wurde damals an eine von der Grenzkonzentration bis zu der kritischen Konzentration langsam und dann oberhalb der letztgenannten Konzentrationsgrenze schnell zunehmende Assoziation gedacht.

Daß nicht nur die Hydrolyseprodukte, sondern auch die Hauptmasse der Seifensubstanz einer stufenweisen Assoziation unterliegt, kam 1934 durch Jander's und Weitendorfs'[11]) Diffusionsmessungen an Kaprinat- und Lauratlösungen deutlich zutage. Die Diffusionsgeschwindigkeit nimmt bei einer bestimmten, mit der Grenzkonzentration genau übereinstimmenden Konzentration um die Hälfte ab, ist dann innerhalb eines Zwischengebiets konstant und nimmt so, wenn die kritische Konzentration erreicht worden ist, wieder stark ab. Die hieraus berechneten Partikelgrößen zeigen, daß unterhalb der Grenzkonzentration ausschließlich einfache Seifenmolekeln oder Fettsäureanionen vorkommen, zwischen der Grenz- und der kritischen Konzentration dagegen doppelt größere Partikeln und oberhalb der letzten schnell anwachsende Aggregate. Jander und Weitendorf sind der Ansicht, daß es sich hier um eine Anionenassoziation handelt, d. h. eine Assoziation der einfachen Fettsäureionen zu Doppelionen usw. Sie scheinen mit einem vollständigen Verschwinden der einfacheren Ionenarten bei der Überschreitung der betreffenden Konzentrationsgrenzen zu rechnen.

Daß die Assoziation oberhalb der kritischen Konzentration nicht zur Bildung von Aggregaten von neutralen Molekeln, sondern tatsächlich zur Entstehung von Ionenaggregaten führt, ging bekanntlich aus Malsch's und Hartley's Messungen des Feldstärkeeffekts der Leitfähigkeit (1934), sowie aus Hartleys späteren Untersuchungen hervor[12]). Dieselben waren zwar nicht an Seifen, sondern an Lösungen anderer langkettiger Salze ausgeführt worden, es besteht aber kein Zweifel, daß in den Seifenlösungen prinzipiell ähnliche Verhältnisse herrschen.

Im Jahre 1937 veröffentlichte ich einen zusammenfassenden Bericht über die bis zu jener Zeit gemachten Erfahrungen über die Hydrolyseprodukte der Seifen[13]). Anschließend wurde eine neue Theorie der Hydrolyse entwickelt. Diese ging von der Annahme einer stufenweisen Anionenassoziation aus und rechnete damit, daß die Doppelionen leichter als die einfachen hydroly-

[9]) P. Ekwall, Acta Acad. Aboensis math. physic. (IV) **6**, 42 (1927).

[10]) P. Ekwall Acta Acad. Aboensis math. physic. (IV) **6**, 128 (1927).

[11]) G. Jander und K. F. Weitendorf, Angew. Chem. **47**, 197 (1934).

[12]) J. Malsch und G. S. Hartley, Z. physik. Chem. Abt. A **170**, 321 (1934); G. S. Hartley, Aqueous solutions of paraffin-chain salts (Paris 1936).

[13]) P. Ekwall, Kolloid-Z. **80**, 77 (1937).

sieren und die mehrfachen wieder leichter als die doppelten.

In der vorliegenden Arbeit teile ich nun den Versuch mit, die Hydrolysetheorie auf den erwähnten Grundlagen konsequent und in Einzelheiten auszubauen. In meinen folgenden Untersuchungen will ich dieselbe dann als Arbeitshypothese verwenden, um so ihre Tragweite in verschiedenen Richtungen im Lichte der experimentellen Tatsachen prüfen zu können[14]).

Die neue Theorie der Hydrolyse.

Die neue Theorie geht, wie gesagt, von der Annahme einer stufenweisen Assoziation der Fettsäureanionen aus. In großer Verdünnung, bis zu der Grenzkonzentration hinauf, verhält sich die Seife wie ein normaler, 1–1 wertiger Elektrolyt; oberhalb derselben macht sich die Assoziation zu Doppelionen bemerkbar. In der letzten Zeit sind experimentelle Tatsachen bekannt geworden, welche auf das Auftreten noch einer weiteren Assoziationsstufe unterhalb der kritischen Konzentration deuten. Oberhalb der kritischen Konzentration assoziieren dann die Fettsäureionen schnell zu Ionen kolloider Dimensionen; diese Assoziation scheint jedoch nicht direkt zu den großen Ionenmizellen zu führen, sondern über Zwischenstufen zu gehen, die aber innerhalb eines Zwischengebiets einander rasch ablösen.

Unterhalb der Grenzkonzentration hydrolysieren die einfachen Fettsäureionen, wodurch Fettsäure entsteht. Es wird nun angenommen, daß die mehrfachen Ionen leichter als die einfachen hydrolysieren; oberhalb der Grenzkonzentration unterliegen deshalb hauptsächlich die Doppelionen der Hydrolyse. Dies führt zur Bildung der einfachsten sauren Seife. Wenn dann eine neue Assoziationsstufe auftritt, führt dies wieder zur Bildung eines neuen Hydrolyseprodukts usw.

Die Löslichkeit der verschiedenen Hydrolyseprodukte sowie ihre Neigung zur Kristallisation ist verschieden groß und ihre Existenzfähigkeit in gewissen Fällen auf bestimmte Temperaturgebiete beschränkt. Dies alles führt zu einer großen Mannigfaltigkeit der Hydrolyseverhältnisse. Wir wollen aber versuchen, die verschiedenen Möglichkeiten bei dem Ausarbeiten unserer Theorie mit in Betracht zu ziehen.

Da wir das Natriumlaurat als Normalsubstanz bei unseren Untersuchungen verwendet haben, wollen wir die Symbole dieses Salzes auch in dieser Abhandlung, und zwar in derselben Form wie in einer früheren Arbeit[13]) anwenden (NaL, L′, HL usw.). Die Symbole haben jedoch allgemeine Bedeutung: NaL = 1 Mol irgendeiner Natronseife, HL = 1 Mol irgendeiner Fettsäure usw. Mit $[H^{\cdot}]$, $[L']$, $[L_2'']$ usw. werden die Konzentrationen, mit $f_{H^{\cdot}}$, $f_{L'}$, $f_{L_2''}$ usw. die Aktivitätskoeffizienten und mit $a_{H^{\cdot}}$, $a_{L'}$, $a_{L_2''}$ usw. die Aktivitäten bezeichnet.

I. Die größten Verdünnungen. Die Lösung ist nicht an Fettsäure gesättigt.

In großer Verdünnung kann die Seife als ein vollständig dissoziiertes binäres Salz angesehen werden, welches ausschließlich einfache Fettsäureanionen (L′), bildet.

$$NaL \rightarrow Na^{\cdot} + L'.$$

Die Fettsäureionen hydrolysieren, und es entsteht undissoziierte Fettsäure.

$$L' + H_2O = HL + OH'.$$

Es herrscht das Gleichgewicht:

$$\frac{a_{H^{\cdot}} \cdot a_{L'}}{a_{HL}} = K_F = \frac{K_w \cdot a_{L'}}{a_{OH'} \cdot a_{HL}}. \qquad (1)$$

Auf diese Lösungen lassen sich die gewöhnlichen Gleichungen der Hydrolyse eines Salzes einer starken Base mit schwacher Säure anwenden.

$$a_{OH'} = \sqrt{\frac{K_w \cdot a_{L'} \cdot f_{OH'}}{K_F \cdot f_{HL}} + K_w \cdot \frac{f_{OH'}}{f_{H^{\cdot}}}}. \qquad (2)$$

Wenn die Hydroxylionenkonzentration gegen den totalen Seifengehalt c klein ist und $f_{OH'} = f_{H^{\cdot}}$ bzw. $f_{OH'} \approx f_{HL}$ gesetzt werden kann, so geht die Gleichung in 2a über.

$$a_{OH'} \simeq \sqrt{\frac{K_w}{K_F} \cdot c \cdot f_{L'} + K_w}. \qquad (2a)$$

Diese Gleichung geht, wenn $K_F \gg K_w$ ist, in 2b über.

$$a_{OH'} \simeq \sqrt{\frac{K_w}{K_F} \cdot c \cdot f_{L'}} \approx \sqrt{\frac{K_w}{K_F} \cdot c}. \qquad (2b)$$

Wenn der Hydrolysegrad als das Verhältnis zwischen der Hydroxylionenaktivität und der totalen Seifenkonzentration definiert wird, erhält man:

$$\gamma = \frac{a_{OH'}}{c} \simeq \sqrt{\frac{K_w}{K_F} \cdot \frac{f_{L'}}{c}} \approx \sqrt{\frac{K_w}{K_F} \cdot \frac{1}{c}}. \qquad (3)$$

In den verdünntesten Seifenlösungen nimmt die Hydroxylionenaktivität proportional zu $\sqrt{c}$

[14]) Die Theorie wurde außer den Abschnitten V—VII im Sommer 1938 ausgearbeitet. Das Manuskript lag im Sommer 1939 fertig vor, konnte aber erst jetzt in Druck befördert werden. Inzwischen sind einige neue Arbeiten über die Hydrolyse der Seifenlösungen von anderer Seite veröffentlicht und die neue Theorie auch in einigen Teilen geprüft worden. Wir kommen zu diesen Untersuchungen bei der Behandlung unserer eigenen neuen Messungen zurück.

zu und der Hydrolysegrad, wie es in gewöhnlichen Salzlösungen der Fall zu sein pflegt, mit steigender Konzentration ab.

II. Die Lösung ist an hydrolytisch gebildeter Fettsäure gesättigt.

Die hochmolekularen Fettsäuren sind schwerlöslich, und mit steigender Hydrolyse wird deshalb in vielen Fällen der Punkt erreicht, an dem die Lösung an hydrolytisch abgeschiedener Fettsäure gesättigt wird. Von da an ist a_{HL} = konst. Wenn L_F = die Löslichkeit der Fettsäure ist, so geht Gleichung 1 in 4 über:

$$a_{H^\cdot} \cdot a_{L'} = K_F \cdot a_{HL} = K_F \cdot L_F \cdot f_{HL} \simeq K_F \cdot L_F. \quad (4)$$

Für die Hydroxylionenaktivität gilt nun:

$$a_{OH'} = \frac{K_w}{K_F L_F} \cdot \frac{a_{L'}}{f_{HL}}. \quad (5)$$

und wenn der Wert

$$a_{L'} = c \cdot f_{L'} - a_{OH'} \cdot \frac{f_{L'}}{f_{OH'}}$$

eingeführt wird,

$$a_{OH'} = \frac{\frac{K_w}{K_F L_F} \cdot c \cdot \frac{f_{L'}}{f_{HL}}}{\frac{K_w}{K_F L_F} \cdot \frac{f_L}{f_{OH'} \cdot f_{HL}} + 1} \simeq \frac{\frac{K_w}{K_F L_F} \cdot c}{\frac{K_w}{K_F L_F} + 1}. \quad (6)$$

Wenn $K_F L_F > 10^{-12}$ ist, kann der Nenner gleich Eins gesetzt werden, und dann erhält man die einfachen Ausdrücke:

$$a_{OH'} = \frac{K_w}{K_F L_F} \cdot c \quad (6a)$$

und

$$\gamma = \frac{a_{OH'}}{c} = \frac{K_w}{K_F L_F} \simeq \text{konst.} \quad (7)$$

Sobald die Seifenlösung an Fettsäure gesättigt wird, steigt die Hydroxylionenaktivität schneller als vorher mit zunehmender Konzentration an; der Hydrolysegrad nimmt nicht mehr ab, sondern bleibt innerhalb dieses Gebietes konstant.

III. Das Grenzkonzentrationsgebiet. Saure Seife entsteht auf Kosten der Fettsäure.

Bei einer bestimmten, für jede Seife charakteristischen Konzentration beginnt die Assoziation der einfachen Fettsäureanionen zu Doppelionen bemerkbar zu werden. Die neuen Ionen hydrolysieren laut der Gleichung:

$$L_2'' + H_2O \rightleftarrows LHL' + OH'$$

$$\frac{a_{H^\cdot} \cdot a_{L_2''}}{a_{LHL'}} = K_{S_1} = \frac{K_w \cdot a_{L_2''}}{a_{OH'} \cdot a_{LHL'}}. \quad (8)$$

Es wird angenommen, daß $K_{S_1} < K_F$ und die Doppelionen also leichter als die einfachen hydrolysieren. Innerhalb eines Übergangsgebiets, des Grenzkonzentrationsgebiets nämlich, entsteht saure Seife auf Kosten der Fettsäure. Hier können drei verschiedene Fälle unterschieden werden:

A. Die Lösungen unterhalb der Grenzkonzentration enthalten keine abgeschiedene Fettsäure. Die sog. „erste Trübung" tritt also nicht auf.

B. Fettsäure tritt in abgeschiedener Form unterhalb der Grenzkonzentration auf. Die abgeschiedene Fettsäure verschwindet, bevor die saure Seife abgeschieden wird. Die „erste Trübung" tritt also auf und wird nach oben von einem Gebiet klarer Lösungen begrenzt.

C. Fettsäure tritt in abgeschiedener Form unterhalb der Grenzkonzentration auf. Saure Seife entsteht in abgeschiedener Form, bevor die abgeschiedene Fettsäure vollkommen verschwunden ist. Die „erste Trübung" geht direkt in die „zweite" über.

IIIA. Die Lösungen unterhalb der Grenzkonzentration enthalten keine abgeschiedene Fettsäure. Die erste Trübung tritt nicht auf.

Sowohl unterhalb wie oberhalb der Grenzkonzentration gilt die Gleichung:

$$\frac{K_w}{a_{OH'}} \cdot \frac{a_{L'}}{a_{HL}} = K_F. \quad (1)$$

Oberhalb der genannten Konzentration kann die Konzentration an undissoziierter Fettsäure nicht mehr gleich der Hydroxylionenkonzentration gesetzt werden. Es gilt nun:

$$[OH'] = [HL] + [LHL'] + [H^\cdot]$$

$$\frac{a_{OH'}}{f_{OH'}} = \frac{a_{HL}}{f_{HL}} + \frac{a_{LHL'}}{f_{LHL'}} + \frac{a_{H^\cdot}}{f_{H^\cdot}} \quad (9)$$

Außerdem gilt für die Hydroxylionenaktivität die Gleichung 8.

$$\frac{K_w}{a_{OH'}} \cdot \frac{a_{L_2''}}{a_{LHL'}} = K_{S_1}. \quad (8)$$

Aus diesen drei Gleichungen erhält man:

$$a_{OH'} = \sqrt{\frac{K_w}{K_F} \cdot a_{L'} \cdot \frac{f_{OH'}}{f_{HL}} + \frac{K_w}{K_{S_1}} \cdot a_{L_2''} \cdot \frac{f_{OH'}}{f_{LHL'}} + K_w \cdot \frac{f_{OH'}}{f_{H^\cdot}}} \simeq \sqrt{\frac{K_w}{K_F} \cdot a_{L'} + \frac{K_w}{K_{S_1}} \cdot a_{L_2''} + K_w}. \quad (10)$$

Sobald $a_{OH'} > 10^{-6}$ wird, kann das letzte Glied unter der Wurzel vernachlässigt werden.

Die Größe der Hydroxylionenaktivität hängt also teils von dem Umfang der Assoziation, teils

von der Größe der Konstante K_{S_1} ab. Wenn die Assoziation sehr langsam vor sich geht, und also $a_{L_2''} \ll a_{L'}$ ist, kann das zweite Glied unter der Wurzel vernachlässigt werden, und der ganze Ausdruck geht in 2a über. Die Hydroxylionenaktivität würde dann oberhalb der Grenzkonzentration mit derselben Geschwindigkeit wie unterhalb ansteigen. Wenn die Assoziation dagegen von Anfang an beinahe vollständig ist ($a_{L_2''} \gg a_{L'}$), so fällt das erste Glied unter der Wurzel weg, und man erhält:

$$a_{OH'} \approx \sqrt{\frac{K_w}{K_{S_1}} \cdot \frac{c}{2} \cdot f_{L_2''}}. \qquad (10a)$$

Wenn $K_{S_1} = K_F$ ist, muß die Hydroxylionenaktivität oberhalb der Grenzkonzentration langsamer, wenn $K_{S_1} = 0{,}5\, K_F$ ist, mit derselben Geschwindigkeit wie vorher, und wenn $K_{S_1} < 0{,}5\, K_F$ ist, schneller als vor der Assoziation zunehmen.

Bei mittelgroßer Assoziation gilt die Gleichung 10 in unveränderter Gestalt. Auch in diesem Falle kann es vorkommen, daß die $a_{OH'}$-c-Kurve sowohl langsamer wie schneller als unterhalb der Grenzkonzentration ansteigt; hierbei ist vor allem die Größe von K_{S_1} von Bedeutung.

IIIB. Fettsäure tritt unterhalb der Grenzkonzentration in abgeschiedener Form auf. Die abgeschiedene Fettsäure verschwindet, bevor die saure Seife abgeschieden wird. Die „erste Trübung" wird also nach oben hin von einem Gebiet klarer Lösungen begrenzt.

Wenn die Lösung mit Fettsäure gesättigt ist, so gilt unterhalb der Grenzkonzentration:

$$a_{OH'} = \frac{K_w}{K_F L_F} \cdot \frac{a_{L'}}{f_{HL}}. \qquad (5)$$

Dieselbe Gleichung gilt auch oberhalb der Grenze, solange Fettsäure in abgeschiedener Form vorkommt. Das Verhältnis der Hydroxylionenaktivität zu der Aktivität der einfachen Fettsäureionen muß also konstant bleiben:

$$\frac{a_{OH'}}{a_{L'}} = \frac{K_w}{K_F L_F} \cdot \frac{1}{f_{HL}} = \text{konst.}$$

Wenn $a_{L'}$ infolge der Assoziation jetzt langsamer als vorher zunimmt, so bedeutet dies ein weniger steiles Ansteigen der $a_{OH'}$-c-Kurve; wenn $a_{L'}$ oberhalb der Grenzkonzentration überhaupt nicht mehr zunehmen würde, so müßte auch $a_{OH'}$ unverändert bleiben. Nun entstehen aber LHL_1-Ionen laut der Gleichung 8 bzw. 11:

$$a_{LHL'} = \frac{K_w}{K_{S_1}} \cdot \frac{a_{L_2''}}{a_{OH}}. \qquad (11)$$

11 und 5 ergeben:

$$a_{LHL'} = \frac{K_F L_F}{K_{S_1}} \cdot \frac{a_{L_2''}}{a_{L'}} \cdot f_{HL}. \qquad (12)$$

Gleichzeitig muß die Gleichung 13 erfüllt sein.

$$[OH'] = [HL] + (HL)_f + [LHL']$$

$$\frac{a_{OH'}}{f_{OH'}} = \frac{a_{HL}}{f_{HL}} + (HL)_f + \frac{a_{LHL'}}{f_{LHL'}} \qquad (13)$$

$(HL)_f$ = die Menge abgeschiedener Fettsäure.

Das Anwachsen der [LHL'] geschieht auf Kosten der abgeschiedenen Fettsäure. Aus 5, 12 und 13 sieht man, daß die Fettsäure aus der Lösung verschwunden sein muß, sobald Gleichung 14 erfüllt ist:

$$\frac{K_w}{K_F L_F} \cdot \frac{a_{L'}}{f_{HL} \cdot f_{OH'}} - L_F - \frac{K_F L_F}{K_{S_1}} \cdot \frac{a_{L_2''}}{a_{L'}} \cdot \frac{f_{HL}}{f_{LHL'}} = 0 \qquad (14)$$

Dies wird natürlich desto früher eintreffen, je schneller die Assoziation zunimmt und je kleiner K_{S_1} im Verhältnis zu K_F ist. Nachdem dies geschehen ist, kann die Hydroxylionenaktivität mit Hilfe der Gleichung 10 berechnet werden.

IIIC. Fettsäure tritt unterhalb der Grenzkonzentration in abgeschiedener Form auf. Saure Seife entsteht in abgeschiedener Form, bevor die abgeschiedene Fettsäure vollkommen verschwunden ist. Die „erste Trübung" geht direkt in die „zweite" über.

So lange saure Seife nicht abgeschieden wird, herrschen ähnliche Verhältnisse in der Lösung wie in IIIB. Die Hydroxylionenaktivität verändert sich proportional zu $a_{L'}$, und es entstehen LHL'-Ionen auf Kosten der abgeschiedenen Fettsäure. Bevor diese vollständig aus der Lösung verschwindet, d. h. bevor die Gleichung 14 erfüllt ist, ist auch $a_{LHL'}$ schon so groß geworden, daß die Gleichung 15 erfüllt wird:

$$a_{Na^+} \cdot a_{LHL'} = P_{S_1}, \qquad (15)$$

d. h. daß die saure Seife sich abscheiden muß. In dem Augenblick, da dies geschieht, wird die Menge abgeschiedener Fettsäure durch 16 bestimmt:

$$(HL)_f = \frac{K_w}{K_F L_F} \cdot \frac{a_{L'}}{f_{HL} \cdot f_{OH'}} - L_F - \frac{P_{S_1}}{a_{Na^+}} \cdot \frac{1}{f_{LHL'}} \qquad (16)$$

Hier liegt ein System von zwei Komponenten, H_2O und Seife, vor, welches in drei Phasen (Lösung, abgeschiedene Fettsäure und saure Seife) auftritt. Dasselbe kann nur unter ganz bestimmten Bedingungen hinsichtlich der Zusammensetzung der Lösung $a_{L'}$, $a_{L_2''}$, $a_{OH'}$ bestehen. Das Verschwinden der noch vorhandenen Menge abgeschiedener Fettsäure und die Abscheidung der äquivalenten Menge saurer Seife findet innerhalb eines engen Konzentrationsgebiets statt, dessen Größe von $(HL)_f$ bestimmt wird.

Sowohl im Falle IIIB wie III C hat man also dicht oberhalb der Grenzkonzentration mit einem kleinen Gebiet zu rechnen, innerhalb dessen die Hydroxylionenaktivität langsamer als unterhalb der Grenze steigt. Der Hydrolysegrad, welcher vorher (in II) konstant war, muß also in diesem Gebiet abnehmen.

IV. Das Produkt der Hydrolyse besteht hauptsächlich aus saurer Seife 1 NaL · 1 HL bzw. ihren Ionen LHL'.

Außer der sauren Seife tritt natürlich hydrolytisch gebildete Fettsäure noch in gelöster Form auf. Es wird aber vorausgesetzt, daß das Gebiet III in IV erst dann übergeht, wenn die Fettsäure in Vergleich zu der sauren Seife vernachlässigt werden kann.

IVA. Saure Seife ist nicht abgeschieden. Klares Zwischengebiet zwischen der ersten und zweiten Trübung.

Die Hydrolyse folgt der Gleichung 8:

$$\frac{K_w \cdot a_{L_2''}}{a_{OH'} \cdot a_{LHL'}} = K_{S_1}. \tag{8}$$

Da $[OH'] = [LHL']$ gesetzt werden kann, erhält man:

$$a_{OH'} = \sqrt{\frac{K_w}{K_{S_1}} \cdot a_{L_2''} \cdot \frac{f_{OH'}}{f_{LHL'}}} \simeq \sqrt{\frac{K_w}{K_{S_1}} \cdot a_{L_2''}}. \tag{17}$$

Die Hydroxylionenaktivität kann in diesem Abschnitt sowohl schneller wie langsamer als unterhalb der Grenzkonzentration (in I) ansteigen. Dies wird in den einzelnen Fällen von dem Umfang der Assoziation bzw. von der Größe der Konstante K_{S_1} abhängen. Der Hydrolysegrad nimmt ab, wenn die Assoziation vollständig ist; während sie allmählich ansteigt, kann er ab- oder zunehmen.

IVB. Die saure Seife 1:1 tritt in fester, kristalliner Form auf. Der erste Teil des „zweiten Trübungsgebiets" vom Anfang bis zum Maximum.

Die Hydrolyse folgt den Gleichungen 8 und 15.

$$\frac{K_w \cdot a_{L_2''}}{a_{OH'} \cdot a_{LHL'}} = K_{S_1}. \tag{8}$$

$$a_{LHL'} \cdot a_{Na^+} = P_{S_1}. \tag{15}$$

Aus ihnen erhält man:

$$a_{OH'} = \frac{K_w}{K_{S_1} P_{S_1}} \cdot a_{L_2''} \cdot a_{Na^+}. \tag{18}$$

Die Hydroxylionenaktivität steigt also proportional dem Produkt $a_{L_2''} \cdot a_{Na^+}$ an. Wenn die Assoziation zu Doppelionen nahezu vollständig und die Hydrolyse nicht groß ist, erhält man die Näherungsgleichung:

$$a_{OH'} \simeq \frac{K_w}{K_{S_1} P_{S_1}} \cdot \frac{c^2}{2} \cdot f_{L_2''} \cdot f_{Na^+} \approx \frac{K_w}{K_{S_1} P_{S_1}} \cdot \frac{c^2}{2}. \tag{18a}$$

Die Hydroxylionenaktivität steigt in diesem Falle proportional zu c^2, d. h. mit steigender Konzentration schneller als in den vorigen Abschnitten an. Der Hydrolysegrad nimmt zu. Auch wenn die Assoziation nicht vollständig ist, wird dies der Fall sein.

Im Falle starker Hydrolyse und einer schwerlöslichen sauren Seife kann a_{Na^+} nicht gleich der totalen Seifenkonzentration gesetzt werden. Wir führen in 18b den vollständigen Ausdruck für $a_{OH'}$ an:

$$a_{OH'} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\frac{K_w}{K_{S_1} P_{S_1}} \cdot a_{L_2''}}{\frac{K_w}{K_{S_1} P_{S_1}} \cdot a_{L_2''} + 1} \cdot \left[c \cdot f_{Na^+} + \sqrt{c^2 \cdot f_{Na^+}^2 + 4 P_{S_1} + 4 \frac{K_w}{K_{S_1}} \cdot a_{L_2''}} \right]. \tag{18b}$$

Diese Gleichung kann unter gewissen Bedingungen, welche für die verschiedenen Seifen verschieden sind, vereinfacht werden. Wir kommen in anderem Zusammenhang zu diesen Vereinfachungen zurück.

* * *

Bis hierher konnten wir uns bei dem Ausbau der neuen Theorie auf ein recht großes Tatsachenmaterial stützen. Für die höheren Konzentrationen sind die gesicherten Beobachtungen dürftiger. Vor allem gilt dies von der Größe der in den verschiedenen Konzentrationsgebieten auftretenden Ionenaggregate, betrifft aber auch die Zusammensetzung der sauren Seifen. Folgende Erwägungen mögen vorausgeschickt werden:

In einigen Fällen scheint die kristallisierte saure Seife 1 Mol Seife · 1 Mol Fettsäure im ganzen Gebiet zwischen der Grenz- und der kritischen Konzentration vorzuherrschen. In anderen ist dies aber nicht der Fall. So z. B. bei höheren Temperaturen. Bei dem Erwärmen der Seifenlösungen löst sich nämlich die kristallisierte saure Seife entweder auf oder wandelt sich bei einer für jede Seife charakteristischen Temperatur in eine kristallinisch-flüssige saure Seife um. Diese hat, soweit wir bis jetzt feststellen konnten, die Zusammensetzung 2 Mol · Seife · 1 Mol Fettsäure · x Mol Aqua. Der Bereich, wo sie vorkommt, wird unten bis zu der Grenzkonzentration von einem Gebiet klarer Lösungen begrenzt. Das Gebiet zwischen der Grenz- und

der kritischen Konzentration zerfällt also hier in zwei Teile. Nun scheint aber auch bei niederer Temperatur in gewissen Fällen das Hydrolyseprodukt des oberen Teiles des erwähnten Gebietes anderer Art zu sein als das des unteren. Wir haben nämlich beobachten können, daß in dem sog. zweiten Trübungsgebiet bisweilen zwei Teile unterschieden werden können, d. h. es treten zwei Maxima auf, welche durch ein schwach ausgeprägtes Minimum voneinander getrennt sind[15]). In dem unteren Teil besteht die trübende Substanz aus der gewöhnlichen kristallisierten sauren Seife, 1 Mol Seife · 1 Mol Fettsäure. Die Zusammensetzung der sehr feinverteilten Substanz des oberen Teilgebiets ist noch nicht klargelegt worden; sie scheint aber alkalireicher als die gewöhnliche saure Seife zu sein. Da die erwähnte Erscheinung dicht unterhalb der Umwandlungstemperatur der sauren Seife auftritt, wurde anfangs vermutet, daß es sich hier nur um eine Überschreitungserscheinung handle, d. h. daß die kristallinisch-flüssige saure Seife 2 Mol Seife · 1 Mol Fettsäure · x Mol Aqua aus irgendeinem Grund sich nicht in die feste saure Seife 1 Mol Seife · 1 Mol Fettsäure umgewandelt habe. Da die erwähnte Erscheinung aber nicht mit der Zeit verschwand und die charakteristischen doppelbrechenden Kugeln der kristallinisch-flüssigen sauren Seife in den betrefffenden Lösungen nicht beobachtet werden konnten, schien die Möglichkeit, daß man hier mit einem wirklichen Gleichgewichtszustand doch zu tun habe, nicht ohne weiteres zurückgewiesen werden zu können. Es könnte sich z. B. um eine unhydratisierte saure Seife, 2 Mol Seife · 1 Mol Fettsäure oder eine noch alkalireichere handeln, die sich in grober kolloider Verteilung befindet.

Wir müssen also folgende verschiedene Fälle unterscheiden:

1. Im ganzen Gebiet zwischen der Grenz- und der kritischen Konzentration kommt die kristallisierte saure Seife 1 Mol Seife · 1 Mol Fettsäure vor.

2. Das Gebiet zwischen der Grenz- und der kritischen Konzentration zerfällt in zwei Teile: im ersten Teil kommt keine saure Seife in abgeschiedener Form vor; im zweiten tritt kristallinisch-flüssige saure Seife 2 Mol Seife · 1 Mol Fettsäure · x Mol Aqua auf.

3. Das Gebiet zwischen der Grenz- und der kritischen Konzentration zerfällt in zwei Teile: im ersten Teil kommt die kristallisierte saure Seife 1 Mol Seife · 1 Mol Fettsäure vor; im zweiten tritt eine grob-kolloide von der Zusammensetzung 2 Mol Seife · 1 Mol Fettsäure bzw. 3 Mol Seife · 1 Mol Fettsäure auf.

Bei der konsequenten Durchführung der Grundgedanken der neuen Hydrolysetheorie wollen wir im Auftreten einer neuen Assoziationsstufe der Fettsäureionen die Vorbedingung für die Entstehung jeder neuen sauren Seife sehen. Die saure Seife 2 Mol Seife · 1 Mol Fettsäure, mag sie hydratisiert oder unhydratisiert sein, kann nach dieser Auffassung also erst nach dem Auftreten von dreifachen Fettsäureionen gebildet werden und die saure Seife 3 Mol Seife · 1 Mol Fettsäure muß das Hydrolyseprodukt vierfacher Ionen sein.

V. Das Übergangsgebiet zwischen den beiden Teilen „des zweiten Trübungsgebiets".

Die Assoziation der Fettsäureionen, die von der Grenzkonzentration an zur Bildung von Doppelionen geführt hat, geht nun einen Schritt weiter und führt, wie wir annehmen wollen, zur Bildung von dreifachen Ionen, d. h. L_3'''-Ionen. Diese hydrolysieren laut der Gleichung:

$$L_3''' + H_2O \rightleftharpoons L_2HL'' + OH'$$

$$\frac{a_{H^\cdot} \cdot a_{L_3'''}}{a_{L_2HL''}} = K_{S_2}. \qquad (19)$$

Es wird angenommen, daß $K_{S_2} < K_{S_1}$ ist. Der neue Hydrolyseprozeß führt also zur Bildung von Ionen der sauren Seife 2 NaL · 1 HL[16]). Wenn ihre Menge genügend angestiegen ist, scheidet sich die saure Seife als eine besondere Phase ab.

Es sind verschiedene Fälle möglich:

A. Die Lösungen unterhalb des Übergangsgebiets enthalten die saure Seife 1 NaL · 1 HL in abgeschiedener Form nicht.

B. Die saure Seife 1 NaL · 1 HL ist in abgeschiedener Form aufgetreten; sie verschwindet aber, bevor die saure Seife 2 NaL · 1 HL abgeschieden wird.

C. Die saure Seife 1 NaL · 1 HL ist in abgeschiedener Form aufgetreten; sie verschwindet erst, wenn die saure Seife 2 NaL · 1 HL abgeschieden wird.

VA. Die Lösungen unterhalb des Übergangsgebiets enthalten nicht die saure Seife 1 NaL · 1 HL in abgeschiedener Form.

In diesem Fall geht das Gebiet IVA direkt in VA über. In dem erstgenannten kann die

[15]) P. Ekwall, Kolloid-Z. **77**, 320 (1936).

[16]) Wir lassen außer acht, daß diese saure Seife wenigstens bei höherer Temperatur in hydratisierter Form vorkommt.

Hydroxylionenaktivität, durch die Gleichung 10 bzw. 17 berechnet werden:

$$a_{OH'} \simeq \sqrt{\frac{K_w}{K_{S_1}} \cdot a_{L_2''}}. \qquad (17)$$

Nachdem dreifache Fettsäureionen entstanden sind, hört aber diese Gleichung auf zu gelten; $c_{OH'}$ kann nicht mehr gleich $a_{LHL'}$ gesetzt werden, da die Hydrolyse jetzt auch zur Bildung von L_2HL''-Ionen führt. Es gilt:

$$[OH'] = [HL] + [LHL'] + [L_2HL'']$$

$$\frac{a_{OH'}}{f_{OH'}} = \frac{a_{HL}}{f_{HL}} + \frac{a_{LHL'}}{f_{LHL'}} + \frac{a_{L_2HL''}}{f_{L_2HL''}} \qquad (20)$$

Aus 8, 19 und 20 erhält man:

$$a_{OH'} = \sqrt{\frac{K_w}{K_F} \cdot a_{L'} \cdot \frac{f_{OH'}}{f_{HL}} + \frac{K_w}{K_{S_1}} \cdot a_{L_2''} \cdot \frac{f_{OH'}}{f_{LHL'}} + \frac{K_w}{K_{S_2}} \cdot a_{L_3'''} \cdot \frac{f_{OH'}}{f_{L_2HL''}}} \approx \sqrt{\frac{K_w}{K_{S_1}} \cdot a_{L_2''} + \frac{K_w}{K_{S_2}} \cdot a_{L_3'''}}. \qquad (20a)$$

Die Größe der Hydroxylionenaktivität wird also in diesem Gebiet teils vom Umfang der neuen Assoziation, teils von der Größe der Konstante K_{S_2} im Verhältnis zu der von K_{S_1} abhängen.

VB. Die saure Seife 1 NaL · 1 HL ist in abgeschiedener Form aufgetreten; sie verschwindet aber, bevor die saure Seife 2 NaL · 1 HL abgeschieden wird.

In diesem Fall hat man mit einem Übergang vom Gebiet IV B in V B zu rechnen. Im erstgenannten konnte die Hydroxylionenaktivität durch die Gleichung 18 berechnet werden:

$$a_{OH'} = \frac{K_w}{K_{S_1} P_{S_1}} \cdot a_{L_2''} \cdot a_{Na^+}. \qquad (18)$$

Solange die Lösung an 1 NaL · 1 HL gesättigt bleibt, wird diese Gleichung Geltung haben.

Es entstehen aber L_2HL''-Ionen laut Gleichung 19:

$$a_{L_2HL''} = \frac{K_w}{K_{S_2}} \cdot \frac{a_{L_3'''}}{a_{OH'}}. \qquad (19)$$

Aus 18 und 19 erhält man:

$$a_{L_2HL''} = \frac{K_{S_1} P_{S_1}}{K_{S_2}} \cdot \frac{a_{L_3'''}}{a_{L_2''} \cdot a_{Na^+}}. \qquad (21)$$

Gleichzeitig muß die Gleichung 22 erfüllt sein:

$$[OH'] = [LHL'] + (NaLHL)_f + [L_2HL'']$$

$$\frac{a_{OH'}}{f_{OH'}} = \frac{a_{LHL'}}{f_{LHL'}} + (NaLHL)_f + \frac{a_{L_2HL''}}{f_{L_2HL''}} \qquad (22)$$

Das Anwachsen der $[L_2HL'']$ geschieht auf Kosten der abgeschiedenen sauren Seife 1 NaL · 1 HL. Aus 22, 21 und 15 geht hervor, daß diese aus der Lösung verschwunden sein muß, sobald Gleichung 23 erfüllt wird:

$$\frac{K_w}{K_{S_1} P_{S_1}} \cdot \frac{a_{L_2''} \cdot a_{Na^+}}{f_{OH'}} - \frac{P_{S_1}}{a_{Na^+}} \cdot \frac{1}{f_{LHL'}} - \frac{K_{S_1} P_{S_1}}{K_{S_2}} \cdot \frac{a_{L_3'''}}{a_{L_2''} \cdot a_{Na^+}} \cdot \frac{1}{f_{L_2HL''}} = 0. \qquad (23)$$

Dies wird desto früher eintreffen, je kleiner K_{S_2} im Vergleich zu K_{S_1} ist. Dann gilt die Gleichung 20a.

Innerhalb dieses Gebiets geht der Zuwachs von $a_{L_2''}$ langsamer als vorher vor sich. Es ist deshalb zu erwarten, daß die Hydroxylionenaktivität etwas langsamer als im Gebiet IV zunimmt.

VC. Die saure Seife 1 NaL · 1 HL ist in abgeschiedener Form aufgetreten; sie verschwindet erst, wenn die saure Seife 2 NaL · 1 HL abgeschieden wird.

Solange die saure Seife 1 NaL · 1 HL in kristallisierter Form auftritt, sind die Verhältnisse denen in V B ähnlich: Die Hydroxylionenaktivität verändert sich proportional dem Produkt $a_{L_2''} \cdot a_{Na^+}$ und es entstehen L_2HL''-Ionen auf Kosten der abgeschiedenen sauren Seife. Bevor diese aber vollständig aus der Lösung verschwindet, d. h. bevor die Gleichung 23 erfüllt wird, ist die $a_{L_2HL''}$ soweit gestiegen, daß das Aktivitätsprodukt 24 erreicht wird:

$$a_{Na^+}^2 \cdot a_{L_2HL''} = P_{S_2}. \qquad (24)$$

Die saure Seife 2 NaL · 1 HL wird dann abgeschieden. In dem Augenblick, wo dies geschieht, ist die Menge der noch vorkommenden auskristallisierten sauren Seife 1 NaL · 1 HL:

$$(NaL \cdot HL)_f = \frac{K_w}{K_{S_1} P_{S_1}} \cdot \frac{a_{L_2''} \cdot a_{Na^+}}{f_{OH'}} - \frac{P_{S_1}}{a_{Na^+}} \cdot \frac{1}{f_{LHL'}} - \frac{P_{S_2}}{a_{Na^+}^2} \cdot \frac{1}{f_{L_2HL''}}. \qquad (25)$$

Hier liegt wieder ein System von zwei Komponenten vor, welches in drei Phasen (Lösung, kristallisierte saure Seife 1 NaL · 1 HL und kristallinisch-flüssige oder kolloide saure Seife 2 NaL · 1 HL) auftritt. Dasselbe kann also bei gegebener Temperatur nur unter ganz bestimmten Bedingungen, d. h. bei bestimmter $a_{OH'}$, $a_{L_2''}$, $a_{L'''}$, a_{Na^+}, bestehen. Das Verschwinden der übriggebliebenen sauren Seife 1 NaL · 1 HL und die Abscheidung der äquivalenten Menge 2 NaL · 1 HL findet deshalb innerhalb eines engen Konzentrationsgebiets statt, dessen Größe von $(NaL \cdot HL)_f$ bestimmt wird.

Auch in diesem Fall nimmt die Hydroxylionenaktivität innerhalb des Übergangsgebiets langsamer als vorher zu.

VI. Das Produkt der Hydrolyse besteht hauptsächlich aus saurer Seife 2 NaL · 1 HL bzw. deren Ionen L_2HL''.

Hier müssen zwei verschiedene Fälle unterschieden werden:

A. Die saure Seife 2 NaL · 1 HL tritt überhaupt nicht in abgeschiedener Form auf.

B. Die saure Seife wird abgeschieden.

VIA. Die saure Seife kommt nicht in abgeschiedener Form vor.

Die Hydrolyse führt hauptsächlich zur Bildung von L_2HL''-Ionen. Daneben kommen wenigstens auch LHL'-Ionen in kleiner Menge vor. Die Hydroxylionenaktivität kann mit Gleichung 20a berechnet werden:

$$a_{OH'} = \sqrt{\frac{K_w}{K_{S_1}} \cdot a_{L_2''} \cdot \frac{f_{OH'}}{f_{LHL'}} + \frac{K_w}{K_{S_2}} \cdot a_{L_3'''} \cdot \frac{f_{OH'}}{f_{L_2HL''}}} \approx \sqrt{\frac{K_w}{K_{S_1}} \cdot a_{L_2''} + \frac{K_w}{K_{S_2}} \cdot a_{L_3'''}}. \quad (20a)$$

Wenn $a_{LHL'}$ im Vergleich zu $a_{L_2HL''}$ vernachlässigt werden kann, geht die Gleichung in 20b über:

$$a_{OH'} \simeq \sqrt{\frac{K_w}{K_{S_2}} \cdot a_{L_3'''}} \approx \sqrt{\frac{K_w}{K_{S_2}} \cdot \frac{c}{3} \cdot f_{L_3'''}}. \quad (20b)$$

Dieses Gebiet tritt als eine Fortsetzung des Gebiets VA bzw. VB auf. Der Hydrolysegrad kann ab- oder zunehmen.

VIB. Die saure Seife 2 NaL · 1 HL tritt in abgeschiedener Form auf.

Dieses Gebiet kann als eine Fortsetzung des Gebiets VA, VB oder VC auftreten. In den beiden ersten Fällen kann die Hydroxylionenaktivität anfangs nach 20a bzw. 20b berechnet werden. Sobald sich die saure Seife abscheidet, muß aber die Gleichung 24 erfüllt werden:

$$a_{L_2HL''} \cdot a_{Na^+}{}^2 = P_{S_2}. \quad (24)$$

und von nun an gilt für die Hydroxylionenaktivität die aus 19 und 24 erhaltene Gleichung 26:

$$a_{OH'} = \frac{K_w}{K_{S_2} \cdot P_{S_2}} \cdot a_{L_3'''} \cdot a_{Na^+}{}^2. \quad (26)$$

Wenn die Assoziation zu L_3'''-Ionen vollständig ist, und wenn $a_{Na^+} \approx c \cdot f_{Na^+}$ gesetzt werden kann, gilt die Näherungsgleichung:

$$a_{OH'} \approx \frac{K_w}{K_{S_2} P_{S_2}} \cdot \frac{c^3}{3} \cdot f_{L_3'''} \cdot f^2_{Na^+} \approx \frac{K_w}{K_{S_2} P_{S_2}} \cdot \frac{c^3}{3}. \quad (26a)$$

Die Hydroxylionenaktivität würde also unter diesen Bedingungen proportional zu c^3, d. h. schneller als im Abschnitt IV, ansteigen.

VII. Vierfache Fettsäureanionen treten in der Lösung auf; die Hydrolyse dieser Ionen fängt an.

Wie wir oben hervorgehoben haben, ist es möglich, daß die Assoziation schon im oberen Teil des zweiten Trübungsgebiets zur Bildung vierwertiger Anionen führt. Spätestens wird dies aber bei der kritischen Konzentration der Fall sein.

Am einfachsten kann man sich das Entstehen dieser Ionen durch den Zusammentritt zweier Doppelanionen vorstellen:

$$2\,L_2'' \rightleftharpoons L_4''''.$$

Wenn dreifache Ionen in der Lösung vorhanden sind, ist auch folgende Reaktion möglich:

$$L' + L_3''' \rightleftharpoons L_4''''.$$

Durch die Hydrolyse der vierwertigen Ionen entstehen in erster Linie L_3HL'-Ionen:

$$\frac{a_{H^+} \cdot a_{L_4''''}}{a_{L_3HL'''}} = K_{S_3}. \quad (27)$$

Es wird angenommen, daß $K_{S_3} < K_{S_2}$ ist. Die L_3HL'''-Ionen machen die Anionen einer sauren Seife 3 NaL · 1 HL aus. Eine saure Seife dieser Zusammensetzung ist bisher nicht in abgeschiedener Form beobachtet worden. Vielleicht kann sie aber in kolloider Form in den Seifenlösungen auftreten; dies könnte möglicherweise sogar schon bei den Ionen 2 NaL · 1 HL · 1 L' bzw. NaL · HL · 2 L'' der Fall sein. Wir wollen nun annehmen, daß das neue Hydrolyseprodukt, wenn es in kolloidem Zustand auftritt, als eine besondere Phase aufgefaßt werden kann, und daß diese neue Phase entsteht, sobald eine von den folgenden drei Gleichungen erfüllt wird:

$$a_{L_3HL'''} \cdot a_{Na^+}{}^3 = P_{S_3} \quad (28a)$$

$$a_{L_3HL'''} \cdot a_{Na^+}{}^2 = P_{S_3'} \quad (28b)$$

$$a_{L_3HL'''} \cdot a_{Na^+} = P_{S_3''} \quad (28c)$$

Es können verschiedene Fälle unterschieden werden:

A. In den verdünnteren Lösungen kam überhaupt keine saure Seife in abgeschiedener Form vor.

B. Saure Seife trat in den verdünnteren Lösungen in abgeschiedener Form auf; sie bestand ausschließlich aus 1 NaL · 1 HL. 1. Sie verschwindet, bevor die neue saure Seife als eine besondere Phase auftritt. 2. Sie verschwindet erst, wenn die neue saure Seife als besondere Phase auftritt.

C. Saure Seife trat in den verdünnteren Lösungen in abgeschiedener Form auf; sie bestand aus 2 NaL · 1 HL. 1. Sie verschwindet, bevor die neue saure Seife als besondere Phase auftritt. 2. Sie verschwindet erst, wenn die neue saure Seife als besondere Phase auftritt.

VIIA. In den verdünnteren Lösungen kam überhaupt keine saure Seife in abgeschiedener Form vor.

Dieses Gebiet bildet die Fortsetzung der Gebiete IVA, VA und VIA. In demselben kann die Hydroxylionenkonzentration folgendermaßen berechnet werden:

$$[OH'] = [HL] + [LHL'] + [L_2HL''] + [L_3HL'''] \qquad \frac{a_{OH'}}{f_{OH'}} = \frac{a_{HL}}{f_{HL}} + \frac{a_{LHL'}}{f_{LHL'}} + \frac{a_{L_2HL''}}{f_{L_2HL''}} + \frac{a_{L_3HL'''}}{f_{L_3HL'''}} \tag{29}$$

Aus 8, 19, 27 und 29 erhält man:

$$a_{OH'} = \sqrt{\frac{K_w}{K_F} \cdot a_{L'} \cdot \frac{f_{OH'}}{f_{HL}} + \frac{K_w}{K_{S_1}} \cdot a_{L_2''} \cdot \frac{f_{OH'}}{f_{LHL'}} + \frac{K_w}{K_{S_2}} \cdot a_{L_3'''} \cdot \frac{f_{OH'}}{f_{L_2HL''}} + \frac{K_w}{K_{S_3}} \cdot a_{L_4''''} \cdot \frac{f_{OH'}}{f_{L_3HL'''}}}. \tag{30}$$

Da die Konzentration der Fettsäure und wahrscheinlich auch die der LHL'-Ionen gegenüber der der übrigen vernachlässigt werden kann, so geht die Gleichung in 30a über:

$$a_{OH'} \approx \sqrt{\frac{K_w}{K_{S_2}} \cdot a_{L_3'''} \cdot \frac{f_{OH'}}{f_{L_2HL''}} + \frac{K_w}{K_{S_3}} \cdot a_{L_4''''} \cdot \frac{f_{OH}}{f_{L_3HL'''}}} \tag{30a}$$

Die Größe der Hydroxylionenaktivität wird unter diesen Umständen teils vom Umfang der neuen Assoziation, teils von der Größe der Konstante K_{S_3} im Vergleich zu der der K_{S_2} abhängen.

VIIB. Saure Seife ist in den verdünnteren Lösungen in abgeschiedener Form aufgetreten; sie bestand ausschließlich aus 1 NaL · 1 HL.

1. Die saure Seife 1 NaL · 1 HL verschwindet, bevor die neue saure Seife als besondere Phase auftritt.

Dieses Gebiet macht die direkte Fortsetzung der Gebiete IVB und VB aus. Es gilt aber anstatt der Gleichung 22 nun die Gleichung 31:

$$[OH'] = [LHL'] + (NaLHL)_f + [L_2HL''] + [L_3HL'''] \qquad \frac{a_{OH'}}{f_{OH'}} = \frac{a_{LHL'}}{f_{LHL'}} + (NaLHL)_f + \frac{a_{L_2HL''}}{f_{L_2HL''}} + \frac{a_{L_3HL'''}}{f_{L_3HL'''}} \tag{31}$$

Solange die Lösung an 1 NaL · 1 HL gesättigt bleibt, gilt die Gleichung 18:

$$a_{OH'} = \frac{K_w}{K_{S_1} P_{S_1}} \cdot a_{L_2''} \cdot a_{Na^+} \tag{18}$$

Außerdem gelten 19 und 21:

$$a_{L_2HL''} = \frac{K_{S_1} P_{S_1}}{K_{S_2}} \cdot \frac{a_{L_3'''}}{a_{L_2''} \cdot a_{Na^+}}. \tag{21}$$

sowie Gleichung 27:

$$a_{L_3HL'''} = \frac{K_w}{K_{S_3}} \cdot \frac{a_{L_4''''}}{a_{OH'}}. \tag{27}$$

Aus 18 und 27 erhält man:

$$a_{L_3HL'''} = \frac{K_{S_1} P_{S_1}}{K_{S_3}} \cdot \frac{a_{L_4''''}}{a_{L_2''} \cdot a_{Na^+}}. \tag{32}$$

Das Anwachsen der $[L_3HL''']$ und der $[L_2HL'']$ geschieht auf Kosten der abgeschiedenen sauren Seife 1 NaL · 1 HL. Aus 32, 18, 21 und 29 geht hervor, daß diese gerade aus der Lösung verschwunden sein muß, wenn Gleichung 33 erfüllt wird:

$$\frac{K_w}{K_{S_1} P_{S_1}} \cdot \frac{a_{L_2''} a_{Na^+}}{f_{OH}} - \frac{P_{S_1}}{a_{Na^+}} \cdot \frac{1}{f_{LHL'}} - \frac{K_{S_1} P_{S_1}}{K_{S_2}} \cdot \frac{a_{L_3'''}}{a_{L_2''} a_{Na^+}} \cdot \frac{1}{f_{L_2HL''}} - \frac{K_{S_1} P_{S_1}}{K_{S_3}} \cdot \frac{a_{L_4''''}}{a_{L_2''} a_{Na^+}} \cdot \frac{1}{f_{L_3HL'''}} = 0. \tag{33}$$

Dann gilt die Gleichung 30.

Innerhalb dieses Gebiets nimmt $a_{L_2''}$ langsamer als vorher zu. Es ist zu erwarten, daß die Hydroxylionenaktivität in diesem Gebiet etwas langsamer als im Gebiet IVB ansteigt.

2. Die saure Seife 1 NaL · 1 HL verschwindet erst, wenn die neue saure Seife als besondere Phase abgeschieden wird.

Solange die saure Seife 1 NaL · 1 HL noch in kristallisierter Form auftritt, ähneln die Verhältnisse denen in VIIB1: Die Hydroxylionenaktivität verändert sich proportional zu $a_{L_2''} \cdot a_{Na^+}$ und es entstehen L_3HL'''-Ionen (vielleicht auch L_2HL''-Ionen) auf Kosten der abgeschiedenen sauren Seife. Bevor diese aber vollständig aus der Lösung verschwindet, d. h. bevor die Gleichung 33 erfüllt wird, ist die Konzentration der neuen sauren Seife soweit gestiegen, daß sie sich als eine besondere Phase abscheidet. Wir nehmen an, daß dies geschieht, wenn z. B. die Gleichung 28a erfüllt wird:

$$a_{L_3HL'''} \cdot a_{Na^+}^3 = P_{S_3}. \tag{28a}$$

In dem Augenblick, wo dies geschieht, ist die Menge der noch vorhandenen kristallisierten sauren Seife 1 NaL · 1 HL:

$$(NaL \cdot HL)_f = \frac{K_w}{K_{S_1} P_{S_1}} \cdot a_{L_2''} \cdot a_{Na^+} - \frac{P_{S_1}}{a_{Na^+}} \cdot \frac{1}{f_{LHL'}} - \frac{K_{S_1} P_{S_1}}{K_{S_2}} \cdot \frac{a_{L_3'''}}{a_{L_2''} a_{Na^+}} \cdot \frac{1}{f_{L_2HL''}} - \frac{P_{S_3}}{a_{Na^+}^3} \cdot \frac{1}{f_{L_3HL'''}}. \tag{34}$$

Es wird angenommen, daß die Seifenlösung in diesem Augenblick als ein System von zwei Komponenten, welches in drei Phasen (Lösung,

kristallisierte saure Seife 1 NaL · 1 HL und kolloide saure Seife 3 NaL · 1 HL) auftritt, aufgefaßt werden kann. Das Verschwinden der noch vorhandenen auskristallisierten sauren Seife muß dann innerhalb eines sehr engen Konzentrationsgebiets stattfinden.

VIIC. Saure Seife ist in den verdünnteren Lösungen in abgeschiedener Form aufgetreten; sie bestand aus 2 NaL · 1 HL.

1. Die saure Seife 2 NaL · 1 HL verschwindet, bevor die neue saure Seife als besondere Phase auftritt.

Dieses Gebiet ist die direkte Fortsetzung des Abschnitts VIB. Solange die Lösung an der kristallinisch-flüssigen sauren Seife oder an einer anderen von ähnlicher Zusammensetzung gesättigt ist, gilt die Gleichung 26:

$$a_{OH'} = \frac{K_w}{K_{S_2} P_{S_2}} \cdot a_{L_3'''} \cdot a_{Na^+}^2. \qquad (26)$$

Gleichzeitig gelten aber die Gleichungen 27 und 35 sowie 36:

$$a_{L_3HL'''} = \frac{K_{S_2} P_{S_2}}{K_{S_3}} \cdot \frac{a_{L_4''''}}{a_{L_3'''} \cdot a_{Na^+}^2}. \qquad (35)$$

$$[OH'] = [L_2HL''] + (2\,NaL \cdot 1\,HL)_f + [L_3HL'''] \qquad \frac{a_{OH'}}{f_{OH'}} = \frac{a_{L_2HL''}}{f_{L_2HL''}} + (2\,NaL \cdot 1\,HL)_f + \frac{a_{L_3HL'''}}{f_{L_3HL'''}} \qquad (36)$$

Die Konzentration der L_3HL'''-Ionen nimmt auf Kosten der abgeschiedenen sauren Seife 2 NaL · 1 HL zu. Aus 36, 26, 35 und 24 geht hervor, daß diese gänzlich aus der Lösung verschwunden ist, wenn die Gleichung 37 erfüllt wird:

$$\frac{K_w}{K_{S_2} P_{S_2}} \cdot \frac{a_{L_3'''} \cdot a_{Na^+}^2}{f_{OH'}} - \frac{P_{S_2}}{a_{Na^+}^2} \cdot \frac{1}{f_{L_2HL''}} - \frac{K_{S_2} P_{S_2}}{K_{S_3}} \cdot \frac{a_{L_4''''}}{a_{L_3'''} a_{Na^+}^2} \cdot \frac{1}{f_{L_3HL'''}} = 0. \qquad (37)$$

Innerhalb dieses Gebiets nimmt $a_{L_3'''}$ langsamer als vorher zu. Es ist zu erwarten, daß die Hydroxylionenaktivität in diesem Gebiet etwas langsamer als in VIB ansteigt.

2. Die saure Seife 2 NaL · 1 HL verschwindet erst, wenn die neue saure Seife als besondere Phase auftritt.

Solange die saure Seife 2 NaL · 1 HL noch in abgeschiedener Form vorkommt, sind die Verhältnisse denen in VIIB1 ähnlich. Die Hydroxylionenaktivität verändert sich proportional dem Produkt $a_{L_3'''} \cdot a_{Na^+}^2$, und es entstehen L_3HL'''-Ionen auf Kosten der abgeschiedenen sauren Seife. Bevor diese vollständig aus der Lösung verschwunden ist, d. h. bevor die Gleichung 37 erfüllt wird, ist die Konzentration der neuen sauren Seife so weit gestiegen, daß sich diese als eine besondere Phase abscheidet. Wir nehmen, wie gesagt, an, daß dies geschieht, wenn die Gleichung 28a erfüllt wird:

$$a_{L_3HL'''} \cdot a_{Na^+}^3 = P_{S_3}. \qquad (28a)$$

In diesem Augenblick ist die Menge der noch vorhandenen abgeschiedenen sauren Seife 2 NaL · 1 HL:

$$(2\,NaL \cdot 1\,HL)_f = \frac{K_w}{K_{S_2} P_{S_2}} \cdot \frac{a_{L_3'''} \cdot a^2_{Na^+}}{f_{OH'}} - \frac{P_{S_2}}{a_{Na^+}^2} \cdot \frac{1}{f_{L_2HL''}} - \frac{P_{S_3}}{a^3_{Na^+}} \cdot \frac{1}{f_{L_3HL'''}}. \qquad (38)$$

Es wird angenommen, daß die Seifenlösung in diesem Augenblick als ein System von zwei Komponenten, welches in drei Phasen (Lösung, kristallinisch-flüssige oder kolloide saure Seife 2 NaL · 1 HL und kolloide saure Seife 3 NaL · 1 HL) auftritt, aufgefaßt werden kann. Das Verschwinden der noch vorhandenen abgeschiedenen sauren Seife der erstgenannten Art muß innerhalb eines sehr engen Konzentrationsgebiets stattfinden.

VIII. Die Hydrolyse der vierfachen Fettsäureionen herrscht vor.

Wenn in den verdünnteren Lösungen keine saure Seife in abgeschiedener Form vorhanden war, hat man mit der direkten Fortsetzung von VII A zu rechnen. Hier gilt die Gleichung 30 bzw. 30a:

$$a_{OH'} \approx \sqrt{\frac{K_w}{K_{S_2}} \cdot a_{L_3'''} \cdot \frac{f_{OH'}}{f_{L_2HL''}} + \frac{K_w}{K_{S_3}} \cdot a_{L_4''''} \cdot \frac{f_{OH'}}{f_{L_3HL'''}}} \qquad (30a)$$

Der Hydrolysegrad kann ab- oder zunehmen; eine eventuelle Zunahme wird allmählich langsamer und geht, spätestens wenn die Assoziation zu vierfachen Ionen vollständig wird, durch ein Maximum!

Nun muß man aber damit rechnen, daß das neue Hydrolyseprodukt bald in kolloider Form auftritt. Sobald dies geschieht, kann man die Hydroxylionenaktivität mit Hilfe der Gleichungen 27 und 28a, b oder c berechnen. Mit 28a erhält man:

$$a_{OH'} = \frac{K_w}{K_{S_3} P_{S_3}} \cdot a_{L_4''''} \cdot a_{Na^+}^3. \qquad (39)$$

Wenn die Assoziation vollständig ist und $a_{Na^+} \approx c \cdot f_{Na^+}$, geht die Gleichung in 39a über:

$$a_{OH'} \approx \frac{K_w}{K_{S_3} P_{S_3}} \cdot \frac{c^4}{4} \cdot f_{L_4''''} \cdot f_{Na^+}^3. \qquad (39a)$$

Sowohl die Hydroxylionenaktivität wie der Hydrolysegrad steigen mit der Seifenkonzentration schnell an. Auch wenn die kolloide saure Seife weniger Natrium enthielte (28b bzw. 28c), würde dies der Fall sein.

Wenn die verdünnteren Lösungen irgendeine saure Seife in abgeschiedener Form enthalten, ist das Gebiet VIII die Fortsetzung von VII B bzw. VII C. Es gilt auch in diesem Fall die Gleichung 39 bzw. 39a.

* * *

Die Lage der kritischen Konzentration wird wohl am besten mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen festgelegt. Sie liegt da, wo die äquivalente Leitfähigkeit, nachdem sie das anomale, oberhalb der Grenzkonzentration liegende Gebiet passiert hat, schnell abzunehmen anfängt.

Die kritische Konzentration wird dadurch charakterisiert, daß die Assoziation von ihr ab schnell fortschreitet. Es treten neue Assoziationsstufen auf, welche voraussichtlich einander recht schnell folgen und möglicherweise sogar gleichzeitig erscheinen. Auch der Umfang der Assoziation nimmt schneller als vorher zu; dies scheint teilweise auf Kosten der einfacheren Ionen zu geschehen.

Bisher sind keine experimentellen Daten bekannt, aus welchen die Größe der neuen Assoziationsstufen bei verschiedenen Konzentrationen direkt hervorginge. Wir wollen anfangs nur mit den einfachst möglichen rechnen; neben den vierfachen L_4''''-Ionen könnten z. B. fünf-, sechs- und achtfache gebildet werden:

$$L_2'' + L_3''' \rightleftharpoons L_5'''''$$
$$2\,L_3''' \rightleftharpoons L_6''''''$$
$$L_2'' + L_4'''' \rightleftharpoons L_6''''''$$
$$2\,L_4'''' \rightleftharpoons L_8''''''''$$

Über die Art der Hydrolyseprodukte in der Gegend der kritischen Konzentration ist bisher folgendes bekannt: In Fällen, wo die Hydrolyse einen großen Umfang hat, kann es vorkommen, daß die saure Seife 1 Mol Seife · 1 Mol Fettsäure noch bis oberhalb der kritischen Konzentration in kristallisierter Form auftritt. In anderen Fällen d. h. bei höherer Temperatur, tritt die kristallinisch-flüssige saure Seife, 2 Mol Seife · 1 Mol Fettsäure · x Mol Aqua, hier noch auf. Wieder in anderen sind die Lösungen von der kritischen Konzentration an ganz klar; hier treten saure Seifen, welche aus den vier-, fünf-, sechsfachen Fettsäureionen entstanden sind, als Produkte der Hydrolyse auf.

In den beiden ersten Fällen dürfte das Ansteigen der Hydroxylionenaktivität oberhalb der kritischen Konzentration aufhören. Wenn die Hydrolyse der vierfachen Ionen vorherrscht, ist, wie wir eben im Abschnitt VIII gesehen haben, eine Steigerung zu erwarten. Von den Faktoren, welche bei der Hydrolyse der mehrfachen Fettsäureionen von Bedeutung sind, wollen wir nun einen Überblick zu geben versuchen. Als Beispiel möge die Hydrolyse der sechsfachen Ionen gewählt werden.

IX. Die Hydrolyse der mehrfachen Fettsäureionen.

Wenn sechsfache Fettsäureionen hydrolysieren, entstehen in erster Linie die fünfwertigen Anionen, L_5HL''', einer sauren Seife 5 NaL · 1 HL. Wenn nun diese selbst überhaupt gebildet wird, wird sie sicher in kolloider Form auftreten. Für die Hydroxylionenaktivität einer derartigen Lösung würde man folgenden Ausdruck bekommen:

$$a_{OH'} = \frac{K_w}{K_{S_5} P_{S_5}} \cdot a_{L_6'''} \cdot a_{Na^{\cdot 5}}. \qquad (40)$$

Wenn die Assoziation zu sechsfachen Ionen nicht vollständig ist, könnte man schreiben:

$$a_{L_6'''} = f_{L_6'''} \cdot [L_6'''] = f'_{L_6'''} \cdot \frac{c}{6}$$

und weiter:

$$a_{Na^{\cdot}} = f_{Na^{\cdot}} \cdot [Na^{\cdot}] = f'_{Na^{\cdot}} \cdot c.$$

In diesen Ausdrücken bedeutet c, wie immer, die totale Seifenkonzentration.

$$a_{OH'} \approx \frac{K_w}{K_{S_5} P_{S_5}} \cdot \frac{c^6}{6} \cdot f'_{L'''} \cdot f'_{Na^{\cdot 5}}. \qquad (40a)$$

Nach 40a würde die Hydroxylionenaktivität sehr schnell mit der Konzentration ansteigen. Es müssen nun aber folgende Umstände berücksichtigt werden:

1. Mit dem zunehmenden Gehalt der Lösung an mehrwertigen Ionen wird der Aktivitätskoeffizient $f_{Na^{\cdot}}$ und noch mehr der $f_{L_6'''}$ schnell abnehmen. Das Ansteigen der Hydroxylionenaktivität wird deshalb immer langsamer. In derselben Richtung wirkt, daß die tatsächliche Konzentration der freien Natriumionen [Na·] immer mehr unter den Wert der Seifenkonzentration sinkt. Aus Hartley's Untersuchungen ist nämlich zu ersehen, daß eben im Gebiet oberhalb der kritischen Konzentration die Natriumionen in steigendem Umfang an die mehrwertigen Fettsäureionen gebunden werden.

2. Weiter ist es wohl anzunehmen, daß nicht sämtliche negative Ladungen der L_5HL'''-Ionen durch Natriumionen ausgeglichen werden brauchen, bevor die saure Seife sich in kolloider Form abscheidet. Dies könnte schon geschehen, nachdem vier, drei oder noch weniger Natriumionen gebunden worden sind. Welche saure Seife nun

tatsächlich abgeschieden wird, hängt von der Größe der betreffenden Aktivitätsprodukte ab:

$$a_{L_5HL}''' \cdot a_{Na}{}^{x} = P_{S_5}.$$

Je weniger Natriumionen die kolloide saure Seife enthält, d. h. je kleiner x ist, desto weniger schnell steigt die Hydroxylionenaktivität mit der Konzentration an. Wenn z. B. eine saure Seife $[2\,NaL \cdot 3\,L \cdot 1\,HL]'''$ in kolloider Form abgeschieden wird, würde sie nur proportional zu c^3 ansteigen:

$$a_{OH'} = \frac{K_w}{K_{S_5} P_{S_5}'} \cdot a_{L_6}'''' \cdot a_{Na}{}^{\cdot 2} \approx$$
$$\approx \frac{K_w}{K_{S_5} P_{S_5}'} \cdot \frac{c^3}{6} \cdot f'_{L_6}'''' \cdot f'_{Na}{}^{\cdot 2}. \qquad (41)$$

3. Endlich muß man damit rechnen, daß die Hydrolyse der sechswertigen Fettsäureionen nicht auf die erste Stufe begrenzt zu werden braucht. Sie kann weiter gehen und z. B. zur Bildung von $4\,L \cdot 2\,HL''''$-Ionen führen. Wenn nun die saure Seife $4\,NaL \cdot 2\,HL$ abgeschieden wird, würde man die Hydroxylionenaktivität mit der Gleichung 42 berechnen können:

$$a_{OH'} = \sqrt{\frac{K_w{}^2}{K_{S_5} \overline{K}_{S_5} \overline{P}_{S_5}} \cdot a_{L_6}'''' \cdot a_{Na}{}^{\cdot 4}} \approx$$
$$\approx \sqrt{\frac{K_w{}^2}{K_{S_5} \overline{K}_{S_5} \overline{P}_{S_5}} \cdot \frac{c^5}{6} \cdot f_{L_6}'''' \cdot f_{Na}{}^{\cdot 4}}. \qquad (42)$$

Hier bedeuten K_{S_5} und $\overline{K}_{S_5}$ die Hydrolysekonstanten der ersten bzw. zweiten Stufe und $\overline{P}_{S_5}$ das Aktivitätsprodukt der betreffenden sauren Seife. Die Hydroxylionenaktivität würde also in diesem Fall viel langsamer ansteigen, als wenn die Hydrolyse nur auf die erste Stufe begrenzt bliebe.

Es mag zum Schluß nochmals betont werden, daß wir die tatsächliche Zusammensetzung des Hydrolyseprodukts dieses Gebiets nicht kennen. Eine hydratisierte saure Seife der Zusammensetzung:

$$[2\,NaL \cdot 2\,L \cdot 2\,HL \cdot x\,H_2O]''$$

scheint nicht unwahrscheinlich zu sein. In den Gleichungen ist der eventuelle Wassergehalt der sauren Seife nicht berücksichtigt worden.

Wenn oberhalb der kritischen Konzentration eine sukzessiv fortschreitende Assoziation stattfindet, durch welche immer hochwertigere Fettsäureionen gebildet werden, so werden die oben berührten Umstände sich immer mehr auswirken müssen. Die Aktivitätskoeffizienten müssen immer mehr abnehmen. Die Natriumionenkonzentration wird, anstatt zuzunehmen, abnehmen. Die Hydrolyse wird immer leichter über die erste Stufe hinausgehen und die primären Hydrolyseprodukte immer leichter in eine kolloide saure Seife übergehen. Früher oder später wird die Hydrolyse sogar direkt zu kolloiden Anionen einer sauren Seife führen. Alle diese Faktoren bewirken, daß das schnelle Ansteigen der Hydroxylionenaktivität immer langsamer wird und zum Schluß sogar zum Stillstand kommen muß. Der Hydrolysegrad, welcher dicht oberhalb der kritischen Konzentration noch schnell zunehmen kann, wird durch ein Maximum gehen, um dann wieder abzunehmen.

X. Die Hydrolyse kolloider Fettsäureionen.

Durch Assoziation entstehen oberhalb der kritischen Konzentration früher oder später kolloide Anionen. Möglicherweise müssen schon achtfache oder sogar noch niederwertigere Fettsäureionen zu diesen gerechnet werden. Bei der Behandlung der Hydrolyse dieser kolloiden Ionen dürften die einfachen Voraussetzungen, auf denen wir bisher die neue Theorie aufgebaut haben, kaum ausreichen. Es muß hierbei auch die Theorie der Donnan-Gleichgewichte berücksichtigt werden. Bevor wir die Hydrolysetheorie in dieser Richtung ausbauen, wollen wir aber in den folgenden Arbeiten dieser Reihe ihre Tragweite für die verdünnten Seifenlösungen an neuem experimentellem Material prüfen.

Verschiedene Haupttypen von Hydrolysekurven.

Die oben wiedergegebene Theorie führt zu folgendem Bild der Hydrolyse: Die stufenweise Anionenassoziation führt dazu, daß in verschiedenen Konzentrationsgebieten verschiedene Hydrolyseprodukte gebildet werden. Die Hydrolysekurve zerfällt deshalb in mehrere Abschnitte mit je seinem Hydrolysegleichgewicht. Für den Verlauf der Kurve innerhalb jedes Abschnitts ist der Umfang der Assoziation, die Größe der Hydrolysekonstanten und die Löslichkeit der Hydrolyseprodukte bestimmend. Große Verschiedenartigkeit im Verlauf der Kurven verschiedener fettsaurer Salze ist deshalb möglich. Bei den höheren fettsauren Salzen, bei denen die Hydrolyseprodukte in abgeschiedener Form auftreten, wird der Hydrolysegrad, der ja gewöhnlicherweise mit steigender Konzentration abfällt, durch ein Minimum gehen, dann stark zunehmen, um so durch ein Maximum zu passieren. Wenn keine abgeschiedenen Hydrolyseprodukte vorkommen, kann der Verlauf der Hydrolysegradkurve nicht ohne weiteres vorausgesagt werden: sie kann sowohl fortwährend mehr oder weniger langsam abfallen, als auch durch ein Minimum und Maximum

gehen. Dieses Maximum ist doch viel kleiner, als wenn die Hydrolyse zu abgeschiedenen Produkten führt, aber die Verhältnisse sonst gleich sind (d. h. gleichgroßer Umfang der Assoziation und gleichgroße Hydrolysekonstanten). Die Lage des Minimums ist in verschiedenen Fällen verschieden. Es kann sowohl dicht unterhalb der Grenzkonzentration wie oberhalb derselben liegen. Auch die Lage des Maximums kann verschieden sein. Es kann schon bei der kritischen Konzentration liegen und wird wohl am spätesten in die Gegend fallen, wo der steile Abfall der äquivalenten Leitfähigkeit nachläßt.

Wenn die Löslichkeit der Hydrolyseprodukte als Einteilungsgrund dient, kann man bezüglich des Verlaufs der Hydrolyse folgende Haupttypen unterscheiden:

Haupttypus 1. In keinem Konzentrationsgebiet treten die Hydrolyseprodukte in abgeschiedener Form auf. Die Hydrolyse kann in diesem Fall nach den in den Abschnitten I, IIIA, IVA (VA, VIA), VIIA, VIII, IX, X entwickelten Gleichungen berechnet werden.

Haupttypus 2. Ein einziges Trübungsgebiet, nämlich das zweite, kommt vor: Die Temperatur ist höher als die Umwandlungstemperatur der sauren Seife; die trübende Substanz besteht folglich aus der kristallinisch-flüssigen sauren Seife 2 Mol Seife · 1 Mol Fettsäure · x Mol Aqua. Die Hydrolyse kann in diesem Fall nach den in den Abschnitten I, IIIA, IVA, VA, VIB, VIIC, VIII, IX, X entwickelten Gleichungen berechnet werden.

Haupttypus 3. Zwei voneinander durch ein klares Gebiet getrennte Trübungsgebiete kommen vor. Die Temperatur ist höher als die Umwandlungstemperatur der sauren Seife; die trübende Substanz des zweiten Gebiets besteht folglich aus der kristallinisch-flüssigen sauren Seife 2 Mol Seife · 1 Mol Fettsäure · x Mol Aqua. Die Hydrolyse kann nach den in den Abschnitten I, II, IIIB, IVA, VA, VIB, VIIC, VIII, IX, X entwickelten Gleichungen berechnet werden.

Haupttypus 4. Zwei ineinander direkt übergehende Trübungsgebiete kommen vor. Die Temperatur liegt unter der Umwandlungstemperatur der sauren Seife; die saure Seife 1 Mol Seife · 1 Mol Fettsäure tritt, wenigstens bis zur kritischen Konzentration, in kristallisierter Form auf. Die Hydrolyse kann nach den in den Abschnitten I, II, IIIC, IVB, VIIB, VIII, IX, X entwickelten Gleichungen berechnet werden.

Haupttypus 5. Zwei ineinander direkt übergehende Trübungsgebiete kommen vor. Das zweite zerfällt in zwei Teile. Die Temperatur liegt unterhalb der Umwandlungstemperatur der sauren Seife. Die saure Seife 1 Mol Seife · 1 Mol Fettsäure tritt oberhalb der Grenzkonzentration in kristallisierter Form auf; im oberen Teil des zweiten Trübungsgebiets kommt sie nicht mehr vor. Die Hydrolyse kann in diesem Fall nach den in den Abschnitten I, II, IIIC, IVB (VC, VIB) VIIB2 (oder VIIC2), VIII, IX, X entwickelten Gleichungen berechnet werden.

Zusammenfassung.

Es wird zuerst ein Überblick über die bis 1937 ausgeführten Messungen der Hydroxylionenaktivität der Seifen gegeben. Aus diesen Messungen war hervorgegangen, daß die Hydroxylionenaktivität bei hohen Konzentrationen beinahe konstant ist und daß der Hydrolysegrad innerhalb eines Zwischengebiets mit steigender Konzentration zunimmt, anstatt abzunehmen. Dieses Gebiet fällt ungefähr mit dem Bereich zwischen der Grenz- und der kritischen Konzentration zusammen.

Aus diesen Beobachtungen war schon die verwickelte Natur der Hydrolysegleichgewichte hervorgegangen. Für eine Theorie der Hydrolyse ist die Kenntnis der Zusammensetzung und der Natur der Hydrolyseprodukte unbedingt notwendig. Die bisherige Entwicklung auf diesem Gebiete, welche zu dem Nachweis von verschiedenen Hydrolyseprodukten in verschiedenen Konzentrationsgebieten geführt hatte, wird deshalb kurz in Erinnerung gebracht. Es wird gebildet: Fettsäure unterhalb der Grenzkonzentration, kristallisierte saure Seife 1 Mol Seife · 1 Mol Fettsäure und kristallinisch-flüssige saure Seife 2 Mol Seife · 1 Mol Fettsäure · x Mol Aqua zwischen der Grenz- und der kritischen Konzentration sowie kolloide saure Seifen oberhalb der letztgenannten Konzentrationsgrenze (und eventuell schon dicht unterhalb derselben).

Es wird schließlich die Entwicklung kurz gestreift, welche zu der Auffassung geführt hat, daß nicht nur die Molekeln der Hydrolyseprodukte stufenweise größer werden, sondern daß die Seifensubstanz im allgemeinen einer stufenweisen Assoziation unterliegt: Mc Bain's Nachweis der Kolloidbildung bei ziemlich hohen Konzentrationen (etwa oberhalb 0,1 n); die Entdeckung der kritischen Konzentration unterhalb dieser Konzentration und der Grenzkonzentration bei noch viel größeren Verdünnungen sowie der Nachweis, daß bei diesen Konzentrationsgrenzen tiefgreifende Konstitutionsänderungen eintreten müssen; die Diffusionsmessungen Jander's, welche auf eine stufenweise Assoziation direkt hindeute-

ten, und Hartley's Untersuchungen, aus denen hervorging, daß es die Fettsäureionen sind, welche von der kritischen Konzentration an der Assoziation unterliegen.

Auf diesen Grundlagen wurde im Jahre 1937 eine neue Hydrolysetheorie entwickelt. Nach der älteren Auffassung hydrolysieren nur die einfachen Fettsäureionen, und aus der Fettsäure entstehen dann die sauren Seifen durch sekundäre Reaktionen. Die neue Theorie geht von der Annahme einer stufenweisen Assoziation der Fettsäureionen aus und rechnet damit, daß die Doppelionen leichter als die einfachen hydrolysieren und die mehrfachen wieder leichter als die doppelten. Die verschiedenen sauren Seifen entstehen also direkt aus den entsprechenden doppel- bzw. mehrfachen Fettsäureionen. Ein neues Hydrolyseprodukt kann folglich immer erst dann auftreten, wenn die Anionenassoziation eine neue Stufe erreicht hat.

In der vorliegenden Abhandlung wird nun die neue Theorie in Einzelheiten ausgebaut. Die stufenweise Anionenassoziation führt dazu, daß in verschiedenen Konzentrationsgebieten verschiedene Hydrolyseprodukte gebildet werden. Die Hydrolysekurve zerfällt deshalb in mehrere Abschnitte mit je seinem Hydrolysegleichgewicht. Für den Verlauf der Kurve innerhalb jedes Abschnittes ist der Umfang der Assoziation, die Größe der Hydrolysekonstanten und die Löslichkeit der Hydrolyseprodukte bestimmend. Zwischen den Hauptgebieten liegen enge Übergangsgebiete. Recht große Verschiedenartigkeit im Verlauf der Kurven verschiedener fettsaurer Salze sowie desselben Salzes bei verschiedenen Temperaturen ist theoretisch möglich. Es ist aber versucht worden, diese Mannigfaltigkeit der Hydrolyseverhältnisse vorauszusehen und für die verschiedenen Fälle Gleichungen für die Hydroxylionenaktivität bzw. den Hydrolysegrad herzuleiten.

Unterhalb der Grenzkonzentration, wo die Seife sich wie ein normaler Elektrolyt mit zwei einwertigen Ionen verhält, sinkt der Hydrolysegrad mit steigender Konzentration in der gewöhnlichen Weise, bis die Lösung an hydrolytisch gebildeter Fettsäure gesättigt wird und der Hydrolysegrad konstant wird. —Bei der Grenzkonzentration treten Doppelanionen auf. Nach einem engen Übergangsgebiet, innerhalb dessen die Fettsäure verschwindet, kommt das zweite Hauptgebiet, welches durch die Entstehung der sauren Seife 1 NaL · 1 HL bzw. deren Ionen charakterisiert wird. Wenn die Lösung an diesem Hydrolyseprodukt nicht gesättigt ist, wird der Hydrolysegrad voraussichtlich langsam abnehmen, kann aber auch vorübergehend zunehmen; sobald die saure Seife in kristallisierter Form abgeschieden wird, steigt der Hydrolysegrad. — Schon unterhalb der kritischen Konzentration scheint die Assoziation eine neue Stufe zu erreichen. Welche Anionen hier gebildet werden, ist noch nicht einwandfrei festgelegt. Die bisherigen Beobachtungen deuten auf die Bildung von dreifachen Ionen bei höherer und drei- oder vierfachen Ionen bei niederer Temperatur. Im ersten Fall führt die Hydrolyse allerdings zur Bildung der kristallinisch-flüssigen sauren Seife 2 Mol Seife · 1 Mol Fettsäure · x Mol Aqua. Der Hydrolysegrad steigt hier noch schneller als im vorigen Gebiet an, wo die feste saure Seife entstand. — Von der kritischen Konzentration an schreitet die Assoziation schnell fort. Es treten neue Assoziationsstufen auf, welche voraussichtlich einander recht schnell folgen und möglicherweise sogar gleichzeitig erscheinen. Auch der Umfang der Assoziation nimmt schneller als vorher zu; dies scheint teilweise auf Kosten der einfacheren Ionen zu geschehen. Anfangs scheinen die vier- bis achtfachen Ionen vorzuherrschen. Sie hydrolysieren, und es entstehen saure Seifen, welche in kolloider Form erscheinen. Theoretisch wird nachgewiesen, daß die Hydrolyse oberhalb der kritischen Konzentration anfangs fortschreiten und der Hydrolysegrad sogar schneller als vorher zunehmen kann. Es wird weiter gezeigt, daß diese Zunahme doch allmählich langsamer wird und schließlich in ein Sinken verwandelt werden muß, wenn die Assoziation fortschreitet. Dies wird am spätesten in der Gegend eintreffen, wo der steile Abfall der äquivalenten Leitfähigkeit nachläßt. Wenn die Hydrolyse schon unterhalb der kritischen Konzentration sehr groß und die Löslichkeit der abgeschiedenen sauren Seife gering ist, kann das Maximum des Hydrolysegrades schon bei der erwähnten Konzentrationsgrenze liegen.

Das Studium der Hydrolyseerscheinungen bietet einen Weg dar, der zu einem besseren Verständnis der Konstitution der verdünnten Seifenlösungen schon geführt hat und noch führen wird. Die neue Hydrolysetheorie will hierzu beitragen.

Aus dem Institut für Kunststoffe und Anstrichforschung, Forschungsstelle des Vierjahresplanes an der Technischen Hochschule Berlin (Leiter: Prof. Dr.-Ing. W. Röhrs).

Dielektrische Messungen an Pigment-Leinöl-Suspensionen.

Bestimmung und Berechnung der DK von Mischkörpern.

(2. Teil*)

*Von F. Wachholtz und A. Franceson.***)

Inhalt.

e) Auseinandersetzung mit den in der Literatur angegebenen Formeln zur Berechnung der Dielektrizitätskonstanten von Mischkörpern 158
(Bruggeman, Lichtenecker, Rother).
f) Anwendung der Gleichung von Wiener auf den Einsprengtyp 161
g) Betrachtungen über die Brauchbarkeit der Gleichung von Wiener bei gleichberechtigten Typen. 164
h) Immersionsmethode bei anisotropen Pigmenten und Pigmentmischungen. . . . 165
IV. Zusammenfassung 167

e) Auseinandersetzung mit den in der Literatur angegebenen Formeln zur Berechnung der Dielektrizitätskonstanten von Mischkörpern.

Es sind in der Literatur verschiedene Arbeiten erschienen, die das Problem der DK von Mischkörpern behandeln.

Die neueste Arbeit stammt von Bruggeman[24]). Dieser Verfasser ist bestrebt, an Stelle von Grenzen für den DK-Wert eines Mischkörpers direkt den wahren DK-Wert zu errechnen. Er muß dazu vier mehr oder weniger willkürliche Voraussetzungen physikalischer Art machen, die als Grundlage für die Berechnungen dienen. Unter den verschiedenen von ihm berechneten Typen befindet sich auch der in der vorliegenden Arbeit interessierende „Einstreuungstyp", die „Kugeleinstreuung", für die er folgende Gleichung findet:

$$v_1 = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \sqrt[3]{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_m}}. \qquad (19)$$

Um die Gleichung auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen, wird sie zur Berechnung der für die Schwerspat-Suspension gefundenen DK-Werte herangezogen. Das Ergebnis zeigt Fig. 26. Die Kurve von Bruggeman läuft zu hoch; besonders bei hohen Pigmentkonzentrationen sind die Abweichungen sehr groß. Im Gegensatz dazu gibt das arithmetische Mittel der beiden aus dem Kubenmodell (Typ III) hergeleiteten Grenzkurven die tatsächlich gefundenen Werte gut wieder (Fig. 17).

Noch deutlicher kommen die Abweichungen der verschiedenen Formeln zum Ausdruck, wenn man das Verhältnis $\varepsilon_1 : \varepsilon_2$ größer wählt. Setzt man $\varepsilon_1 = 100$ (disperse Phase) und $\varepsilon_2 = 1$ (kontinuierliche Phase) und errechnet mit diesen Werten den DK-Konzentrationsverlauf einmal nach der Bruggeman'schen Formel, das andere Mal nach den Gleichungen, die sich aus den Modellbetrachtungen von son Frey ergeben, so erhält man Fig. 27. Besonders bei hohen Konzentrationen sind die Abweichungen auffallend stark.

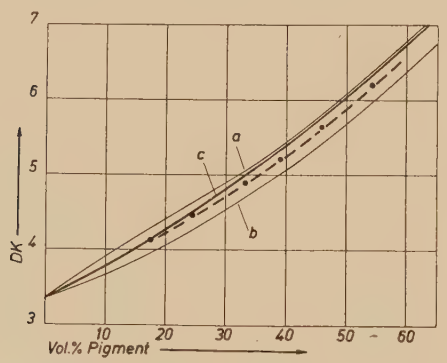


Fig. 26. DK-Werte für Schwerspat
gemessen ••••••••
berechnet:
a) obere Grenze für Typ III (son Frey).
b) untere Grenze für Typ III (son Frey).
c) Kugeleinstreuung (Bruggeman).

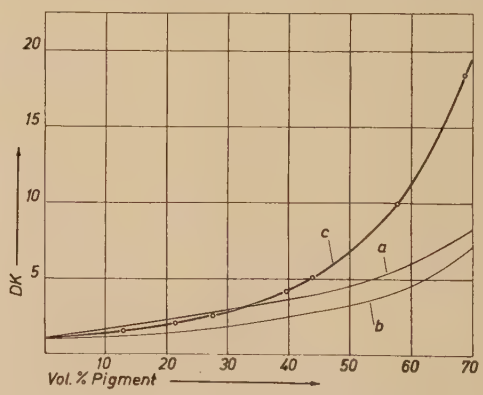


Fig. 27. DK-Werte für das Musterbeispiel, in dem
DK des Pigments 100
DK des Suspensionsmittels 1
berechnet:
a) obere Grenze für Typ III (son Frey).
b) untere Grenze für Typ III (son Frey).
c) Kugeleinstreuung (Bruggeman) oooo

*) 1. Teil: Kolloid-Z. **92**, 75 (1940).

**) D. 83. Die Arbeit wurde von A. Franceson zur Erlangung des Grades eines Dr.-Ing. eingereicht und von der Fakultät für Allgemeine Wissenschaften an der Technischen Hochschule in Berlin genehmigt. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. W. Röhrs.
Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. M. Volmer.

[24]) D. A. G. Bruggeman, Ann. Physik (5) **24**, 637 (1935); **25**, 645 (1936).

Die Unterlegenheit der Bruggeman'schen Formel wird durch folgende Überlegung besonders deutlich: Bruggeman hat seine Gleichung gerade für die Form der eingestreuten Substanz errechnet, die den flachsten Anstieg der DK-Konzentrationskurve gibt: für Kugeln. Wenn man nun beim Schwerspat (dessen Teilchen nicht einmal kuglig sind) Werte findet, die einen noch flacheren Kurvenanstieg geben, so müßte der Schwerspat sozusagen „kugliger als Kugeln" sein. Damit erübrigt sich eine theoretische Diskussion, ob Rayleigh, son Frey oder Bruggeman das Richtige getroffen hat.

Allerdings hat Bruggeman in seiner Arbeit praktische Messungen angeführt, die seine theoretischen Darlegungen bestätigen sollen und die auch eine befriedigende Übereinstimmung mit den errechneten Werten zeigen. Er zieht die Ergebnisse von Messungen an Kristallpulver - Luft - Gemischen heran. Daß hier eine von uns nicht gefundene Übereinstimmung besteht, dürfte daran liegen, daß ein Kristallpulver-Luft-Gemisch nicht streng einer Kugeleinstreuung entspricht, denn die einzelnen Kristallkörner berühren sich ja, sind daher nicht mehr völlig eingebettet und stellen bis zu einem gewissen Grade den gleichberechtigten „Typ I" dar, so daß die gefundenen Werte höher liegen müssen als beim reinen Typ III.

Auch war bei den von Bruggeman angeführten Kristallpulver - Luft - Gemischen das DK-Verhältnis zwischen den Bestandteilen (Kristallkörner, Luft) wesentlich kleiner als bei den Meßreihen dieser Arbeit (Pigment, Öl), so daß der Kurvenverlauf bei Bruggeman weniger ausgeprägt in Erscheinung tritt als hier.

Es bleibt also bei der Feststellung: die Bruggeman'sche Formel für Kugeleinstreuungen kommt der Wirklichkeit wohl nahe — wenigstens in einem gewissen Konzentrationsbereich — vermag diese aber keineswegs einwandfrei wiederzugeben.

In den bisherigen Betrachtungen wurde immer nur das Prisma bzw. der Zylinder als die vom Kubus bzw. der Kugel abweichende Körperform angesehen. Es ist dies aber nicht die einzige Möglichkeit; die Lamelle ist z. B. genau so beachtenswert wie das Prisma. Bruggeman hat versucht, auch eine Formel für wahllos eingestreute Lamellen aufzustellen, und zwar soll sie die oberste Grenze der überhaupt möglichen Werte eines Einstreuungsmischkörpers darstellen. Die Formel lautet:

$$\varepsilon_m = \varepsilon_1 \frac{3\,\varepsilon_2 + 2\,v_1(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{3\,\varepsilon_1 - v_1(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}. \qquad (20)$$

Zeichnet man die mit dieser Formel errechneten Werte auf, so erhält man eine DK-Konzentrationskurve, die nicht nur oberhalb der obersten Grenze der gleichberechtigten Kurven von Typ I liegt, sondern sich erstaunlicherweise mit der gemittelten Kurve von Typ II deckt (Fig. 28). (Typ II entspricht genau Typ III, nur mit der Umkehrung, daß bei Typ II die eingebettete Phase die kleinere und die kontinuierliche Phase die größere DK hat. (Vgl. Kolloid-Z. **92**, 86.) Diese Übereinstimmung bedeutet, daß die „eingestreuten" Lamellen in Wahrheit die kontinuierliche Phase darstellen, während die disperse Phase durch das Öl wiedergegeben wird. Tatsächlich ist eine solche eigenartige Umkehrung als theoretischer Grenzfall denkbar. Man braucht nämlich bei der modellmäßigen Wiedergabe die Lamellen nur senkrecht aufeinander stehen zu lassen — so wie bei Typ I (Fig. 22) die Prismen senkrecht aufeinander stehen — und hat dann dasselbe Modell wie für Typ III vor sich (Fig. 15), nur mit dem Unterschied, daß der eingestellte Kubus dieses Mal das Öl bedeutet und der Rest des großen Elementarkubus die drei senkrecht aufeinander stehenden Lamellen.

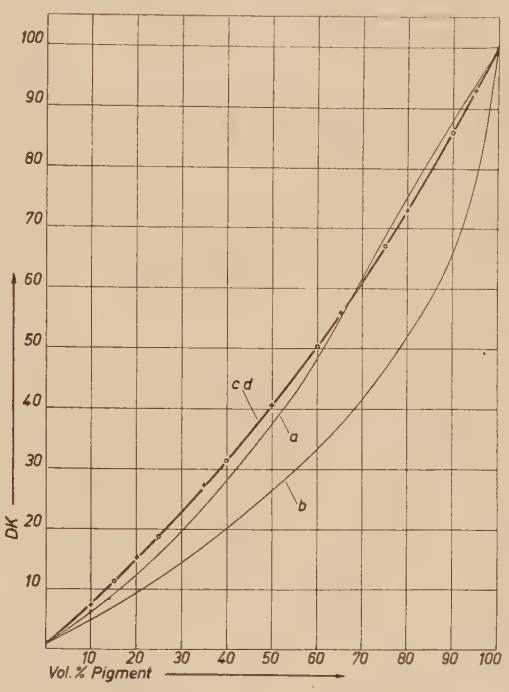


Fig. 28. DK-Werte für das Musterbeispiel, in dem
DK des Pigments 100
DK des Suspensionsmittels 1
berechnet:
a) obere Grenze für Typ I (son Frey).
b) untere Grenze für Typ I (son Frey).
c) Lamelleneinstreuung (Bruggeman) oooo
d) arithmetische Mittelkurve für Typ II (son Frey) ++++

Der Verdacht liegt nahe, daß die Bruggeman'sche Formel auch hier — wie bei den eingestreuten Kugeln — zu hohe Werte liefert, jedoch sind praktische Versuche noch nicht angestellt worden. Für eine Prüfung kämen u. a. Anreibungen von Glimmer (Mica) in Frage. Da Glimmer einen sehr niedrigen DK-Wert hat (etwa 7,1—7,7), müßte man ihn in einem Suspensionsmittel mit sehr hoher DK verteilen. Die Verdünnungskurve des Gesamtsystems muß dann durch die Umkehrung wieder den Kurvenverlauf von Typ III geben.

Für die Auswertung der gefundenen DK-Konzentrationskurven wäre es nun wesentlich einfacher, wenn man eine einzige für alle Systeme und Formen gültige Formel besäße, mit solchen Gliedern oder Konstanten, deren Größe für die

unbekannten Eigenschaften der Mischung charakteristisch sind.

Tatsächlich sind in dieser Richtung, wenn auch nicht ganz so umfassend, mathematische Arbeiten ausgeführt worden.

Lichtenecker[25]) behandelt das „gleichberechtigte" System, er bringt meist keine näheren Ausführungen über die verschiedenen Verteilungsmöglichkeiten der Bestandteile innerhalb eines Mischkörpers und sagt nichts über den Einfluß der Körperform. Man weiß daher nicht, für welche Körperformen seine Formel streng gelten soll und schon gar nicht, was Abweichungen von dieser Formel zu bedeuten haben. Seine ursprüngliche Formel ist eine einfache logarithmische Gleichung:

$$\log \varepsilon_m = \log \varepsilon_1 + \log \varepsilon_2,$$

die eigentlich für einen zweidimensionalen Mischkörper ersonnen war. Um diese Formel dann auch für dreidimensionale Systeme gültig zu machen, bringt er eine willkürliche Raumkorrektur (hier mit q bezeichnet) an, so daß die Formel lautet:

$$\log \varepsilon_m = \log \varepsilon_1^{v_1 + q v_1 v_2} + \log \varepsilon_2^{v_2 - q v_1 v_2}. \quad (21)$$

Die eingeführte Größe q ist physikalisch nicht gerechtfertigt und hat lediglich als mathematisches Hilfsmittel zu gelten. Auch ist die Formel nur für ein kleines DK-Verhältnis $\varepsilon_1 : \varepsilon_2$, nämlich höchstens 1:4, erdacht, während unsere Systeme dieses Verhältnis weit überschreiten.

Lichtenecker und Rother[26]) versuchen, von vier möglichst einfachen Voraussetzungen ausgehend, eine Gleichung von allgemeiner Gültigkeit aufzustellen, doch gehört zu den notwendigen Voraussetzungen auch die, es solle jede Struktur, d. h. jede Einstreuung fehlen. Dadurch wird die Formel zur Wiedergabe der vorliegenden Meßergebnisse unbrauchbar.

Die Formel lautet:

$$\varepsilon_m{}^k = v_1 \varepsilon_1{}^k + v_2 \varepsilon_2{}^k, \quad (22)$$

d. h. in ihr erscheinen die Dielektrizitätskonstanten in der Potenz k. Der Wert von k kann dabei zwischen $+1$ und -1 schwanken. Für $k = +1$ erhält man das Ohm'sche Gesetz für Parallelschaltung, für $k = -1$ das für Reihenschaltung. Herrscht keine vollständige Orientierung, so hat k einen Wert zwischen diesen beiden Grenzen (für $k = 0$ geht die Potenzformel (22) in die logarithmische Formel über; diese ist also nur ein Spezialfall der Potenzformel). Es ist aber nicht bekannt, welcher k-Wert für wahllose Teilchenanordnung (also Fehlen jeder Orientierung) der richtige ist, und es ist auch nicht bekannt, wie sich die Form der Teilchen im Wert von k bemerkbar macht.

Um ein ungefähres Urteil über die Brauchbarkeit der Potenzformel zu gewinnen, wollen wir sie mit den son Frey'schen Grenzkurven des gleichberechtigten Typs I vergleichen. Ein solcher Vergleich wurde schon einmal vorgenommen, und zwar, als die Gleichung von Rayleigh daraufhin untersucht wurde, wie weit sie mit dem arithmetischen Mittel der son Frey'schen Grenzkurven für den Einstreuungstyp III übereinstimmt. Während aber damals eine gute Übereinstimmung festgestellt werden konnte, liegt der Fall beim gleichberechtigten Typ nicht mehr so einfach.

Die Kurve, die das arithmetische Mittel der Grenzkurven für Typ I wiedergibt, ist nicht mit der von Lichtenecker und Rother aufgestellten Potenzformel vereinbar, d. h. kein konstanter Wert von k gibt diesen Kurvenzug wieder (Fig. 30). Das Gleiche gilt für die untere Grenzkurve, die ebenfalls durch keinen konstanten k-Wert wiedergegeben werden kann. (Fig. 29 zeigt, wie z. B. für $k = 0{,}5$ die Werte der Potenzformel gänzlich anders verlaufen als die der unteren Grenzkurve von Typ I). Anders steht es dagegen mit der oberen Grenzkurve. Zwar gibt auch sie kein konstantes k, wie Fig. 30 zeigt, doch ist es dieses Mal möglich, mit Hilfe eines festgelegten k-Wertes, nämlich $k = 0{,}7$, einen Kurvenzug zu erhalten, der der oberen Grenzkurve sehr nahekommt: Fig. 29.

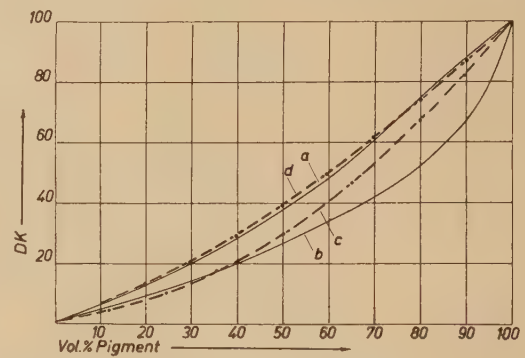


Fig. 29. DK-Werte für das Musterbeispiel, in dem
DK des Pigments 100
DK des Suspensionsmittels 1
berechnet:
a) obere Grenze für Typ I (son Frey);
b) untere Grenze für Typ I (son Frey);
c) $k = 0{,}5$ (Potenzformel) oooo
d) $k = 0{,}7$ (Potenzformel) ••••••••

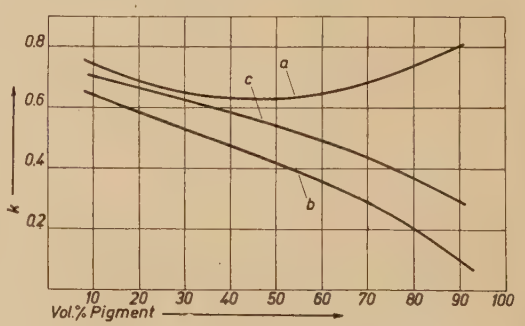


Fig. 30. k-Werte für das Musterbeispiel, in dem
DK des Pigments 100
DK des Suspensionsmittels 1
berechnet:
a) aus der oberen Grenze für Typ I (son Frey);
b) aus der unteren Grenze für Typ I (son Frey);
c) aus der arithmetischen Mittelkurve von Typ I (son Frey).

[25]) K. Lichtenecker, Physik. Z. **30**, 805 (1929).
[26]) K. Lichtenecker und Rother, Physik. Z. 32, 255 (1931).

Ob aber die obere Grenze tatsächlich real ist, kann deshalb noch nicht mit Bestimmtheit gesagt werden; allerdings sprechen die von son Frey in seiner Arbeit angegebenen Ergebnisse von Leitfähigkeitsmessungen [im Gegensatz zu den Werten, die mit Hilfe der umgeänderten Gleichung von Rayleigh erhalten werden (s. Kolloid-Z. **92**, 91)] ebenfalls für die Richtigkeit der oberen Grenzkurve.

Im übrigen ist es sicher nicht erlaubt, von einem gleichberechtigten Typ schlechthin zu sprechen. Es wurde gemäß son Frey vorausgesetzt, daß beim gleichberechtigten Typ I beide Bestandteile, jeder für sich, ein zusammenhängendes Ganzes bilden sollen. Man wird aber z. B. im Falle einer Mischung zweier Flüssigkeiten wohl kaum mit diesem geforderten Netzwerk über das ganze Konzentrationsgebiet hinweg rechnen dürfen. Die Mischung wird vielmehr einem Gemenge von roten und weißen Kugeln ähneln, und es werden die roten Kugeln solange die eingebetteten sein, als sie in geringer Konzentration vorliegen, genau so wie es die weißen sein werden, solange diese in geringer Konzentration vorhanden sind; nur bei mittlerer Konzentration werden die roten und weißen Kugeln „gleichberechtigt" nebeneinander auftreten. Eine solche Mischung wechselt also mit wachsender Konzentration des einen Bestandteiles von dem einen Einstreuungstyp (rot in weiß) über den netzartig gleichberechtigten Zustand zum anderen Einstreuungstyp (weiß in rot) hinüber.

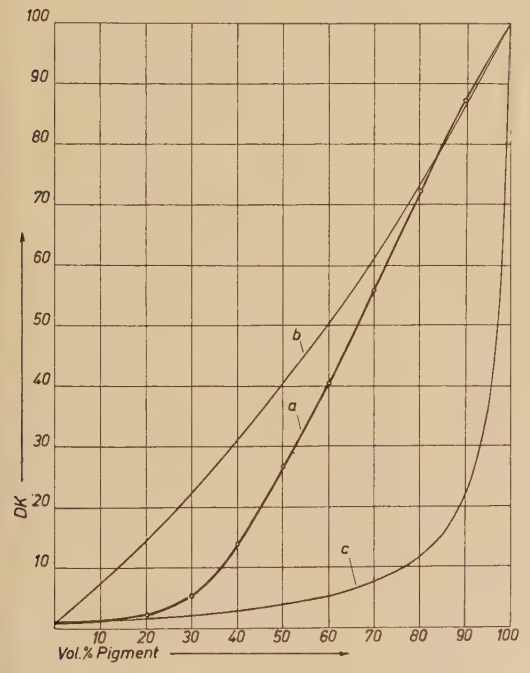


Fig. 31. DK-Werte für das Musterbeispiel, in dem
DK des Pigments 100
DK des Suspensionsmittels 1
berechnet:
a) gleichberechtigte Kugel-Kugel-Mischung (Bruggeman) oooo
b) arithmetische Mittelkurve für Typ II (son Frey);
c) arithmetische Mittelkurve für Typ III (son Frey).

Demnach muß also eine Kurve, die eine Kugel-Kugel-Mischung richtig wiedergibt, bei kleiner und großer Konzentration des einen Bestandteiles den entsprechenden Einstreuungskurven zustreben und dadurch einen S-ähnlichen Verlauf zeigen.

Bruggeman hat nun auch eine Gleichung für Kugel-Kugel-Mischungen hergeleitet, und tatsächlich zeigen die mit ihrer Hilfe errechneten Werte den geforderten Verlauf (Fig. 31). Die Formel für gleichberechtigte Kugel-Kugel-Mischungen lautet:

$$\varepsilon_m = 1/4\,(2\,\varepsilon' - \varepsilon'' + \sqrt{(2\,\varepsilon' - \varepsilon'')^2 + 8\,\varepsilon_1\,\varepsilon_2}). \quad (23)$$

Es bedeuten darin:

$$\varepsilon' = v_1\varepsilon_1 + v_2\varepsilon_2$$
$$\varepsilon'' = v_1\varepsilon_2 + v_2\varepsilon_1.$$

Ob die Gleichung aber wirklich einwandfrei ist, läßt sich vorerst praktisch nicht nachprüfen, auch ist eine rein rechnerische Beurteilung der Gleichung nicht möglich, da keine anderen Formeln existieren, die eine brauchbare Vergleichsmöglichkeit abgeben. Es sei nur erwähnt, daß die Potenzformel von Lichtenecker und Rother den S-ähnlichen Kurvenzug nicht wiederzugeben vermag.

Überhaupt wird es sehr schwierig sein, für das gleichberechtigte System völlige Klarheit zu schaffen, da es für dieses System keine so einfachen Modellmischkörper gibt, wie es die Pigment-Öl-Suspensionen für den Einstreuungstyp sind.

Eine gleichberechtigte Mischung aus 2 Substanzen erfordert Teilchen von Molekülgröße, da anderenfalls stets eine dritte Komponente, und sei es auch nur das Vakuum, hinzutritt. Bei molekularen Mischungen kann aber stets eine gegenseitige Beeinflussung der Molekülfelder das Ergebnis fälschen.

f) Anwendung der Gleichung von Wiener auf den Einstreuungstyp.

Für uns wesentlich aufschlußreicher sind die Arbeiten von Wiener[27]), obgleich sie schon etwa 30 Jahre zurückliegen.

Wiener hat eine allgemeine Formel aufgestellt, die in engem Zusammenhange steht mit der bekannten Lorenz-Lorentz-Beziehung (für optische Eigenschaften) und der Gleichung von Clausius-Mossotti für Dielektrika. Er ermittelt ganz allgemein auf vektoranalytischem Wege die Gesetze, die für einen gleichförmigen Körper gelten, der den Mischkörper zu ersetzen vermag, ohne dabei im äußeren Felde eine Änderung hervorzurufen. Die Betrachtungen führen zu einer Ungleichung, aus der die äußersten Grenzen hervorgehen, die die DK eines Mischkörpers überhaupt erreichen kann. Durch Einführung einer neuen Variabeln (u) kombiniert er die beiden Grenzen zu einem einzigen Ausdruck und gelangt dadurch zu einer Beziehung, die das ganze Gebiet aller nur möglichen Mischungs-DK-Werte überdeckt. Diese Beziehung kommt in folgenden

[27]) O. Wiener, Abh. math.-physischen Kl. sächs. Akad. Wiss. **32**, 507 (1913).

drei miteinander identischen Gleichungen 24a, b, c zum Ausdruck.

Es mögen bedeuten:

ε_m = DK des Gesamtsystems,
ε_1 u. ε_2 = DK der Bestandteile 1 und 2,
v_1 u. v_2 = Volumenanteile der Bestandteile, d. h.
$v_1 + v_2 = 1$
u = gesuchte charakteristische Größe.

Dann gilt:

$$\frac{1}{\varepsilon_m + u} = \frac{v_1}{\varepsilon_1 + u} + \frac{v_2}{\varepsilon_2 + u} \qquad (24\,a)$$

oder

$$\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_m + u} = v_1 \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1 + u} + v_2 \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_2 + u} \qquad (24\,b)$$

oder

$$\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_2}{\varepsilon_m + u} = v_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + u} \qquad (24\,c)$$

Die letzte Gleichung ist für den praktischen Gebrauch besonders geeignet.

Der Wert von u kann zwischen den äußersten Grenzen von 0 und $+\infty$ schwanken. Für $u = \infty$ erhält man leicht aus der Gleichung (24b) das Ohm'sche Gesetz für Parallelschaltung (lamellarer Mischkörper mit Grenzflächen parallel zur Feldrichtung) und für $u = 0$ aus Gleichung (24a) das für Reihenschaltung (lamellarer Mischkörper mit Grenzflächen quer zur Feldrichtung). Durch $0 < u < \infty$ wird das ganze zwischen diesen äußersten Grenzen liegende Gebiet erfaßt, d. h. dieselbe Gleichung gilt, wie wir sehen werden, in gewissen Grenzen für Einstreuungen von Lamellen, Stäben, Körnern, mögen diese ausgerichtet sein oder nicht.

Wir stellten fest, daß sich im Wert von u die Richtung der Teilchen ausdrückt. Damit ist es aber nicht getan: in u kommt ferner zum Ausdruck:

die Anordnung der eingebetteten Teilchen,
ihre Konzentration,
die DK der kontinuierlichen Phase,
das DK-Verhältnis von disperser zu kontinuierlicher Phase, $\varepsilon_1 : \varepsilon_2$
und die Gestalt der eingebetteten Teilchen, sowie gegebenenfalls deren Anisotropie.

Bei unseren Pigment-Öl-Suspensionen sind nun die eingebetteten Teilchen weder räumlich besonders angeordnet noch sind sie ausgerichtet. Ferner kann man setzen: $u = f \cdot \varepsilon_2$, da nach Wiener ε_2, die DK der kontinuierlichen Phase, in u als Faktor enthalten ist. Auf f wirken als uns interessierende Größen demnach nur noch

die Teilchen-Konzentration,
die Gestalt der Teilchen,
das DK-Verhältnis $\varepsilon_1 : \varepsilon_2$
und unter Umständen deren Anisotropie.

Ein praktisches Beispiel soll nun zeigen, was die Formel zu leisten imstande ist, d. h. welche Aussagen die Größe f zu machen gestattet. Da f nur für eine einzige Form festgelegt ist, nämlich für die der Kugel, wo $f = 2$ ist — für alle anderen Formen ist $f > 2$ — wird zuerst versucht, die bei Schwerspat gefundenen Werte (Fig. 17) durch die Gleichung (24c)

$$\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_2}{\varepsilon_m + f \cdot \varepsilon_2} = v_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + f\,\varepsilon_2}$$

wiederzugeben. Schwerspat gab Werte, die sich in unmittelbarer Nähe des nach Rayleigh für eingestreute Kugeln errechneten Kurvenzuges befanden, so daß man also für f einen Wert in unmittelbarer Nähe von 2 erwarten muß.

Berechnet man aus der gefundenen DK-Konzentrationskurve (Fig. 17) für verschiedene Schwerspat-Konzentrationen (v_1) die Werte von $f = u/\varepsilon_2$, so erhält man:

Tabelle V.

v_1	10	20	30	40	50
u	6,60	6,80	6,92	6,81	6,63
f	1,98	2,03	2,06	2,04	1,98

DK vom Schwerspat. $\varepsilon_1 = 10{,}2$
DK vom Leinöl . . . $\varepsilon_2 = 3{,}35$

Wenn man den größtmöglichen Fehler annimmt, der unterlaufen sein könnte, nämlich ε_1 um 0,1 DK-Einh. und zugleich ε_2 um 0,02 DK-Einh. kleiner als angegeben, so ergibt sich $f = 2{,}2$.

Tatsächlich ist f beinahe gleich 2,0. Obendrein ist f noch über das ganze gemessene Konzentrationsgebiet konstant, was völlig überraschend ist, denn beim Aufstellen der Gleichung war ein homogenes elektrisches Feld vorausgesetzt, und das kann doch nur bei geringen Pigmentkonzentrationen als nahezu gegeben angenommen werden. Ob die Konstanz von f darauf zurückzuführen ist, daß eine Homogenität des Feldes doch nicht so wichtig ist, oder ob sich entgegengesetzte Einflüsse zufällig aufheben, kann nicht gesagt werden. In jedem Falle bleibt die Feststellung wichtig, daß f konzentrationsunabhängig aufzutreten scheint; dadurch gewinnt f als charakteristische Größe an Wert.

Setzt man in die Wiener-Gleichung für f den Wert 2, für ε_2 den Wert 1, so erhält man einen Ausdruck, der mit der Beziehung von Clausius und Mossotti identisch ist, nämlich:

$$\frac{\varepsilon_m - 1}{\varepsilon_m + 2} \cdot \frac{1}{v_1} = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2}. \qquad (25)$$

(Tritt an Stelle von ε das Quadrat des Brechungs-

index (n^2), so haben wir die bekannte Lorenz-Lorentz-Beziehung[28]) vor uns.)

Durch das Einsetzen der genannten Werte ist nichts anderes geschehen, als daß die Gleichung für ein System aufgestellt wurde, bei dem leitende kuglige Teilchen homogen im Vakuum verteilt sind. Gerade diese Vorstellung haben sich aber Clausius, Mossotti und Lorenz-Lorentz bei der Herleitung der Gesetzmäßigkeiten für dielektrische und optische Eigenschaften über den Aufbau der Materie gemacht.

Überraschenderweise gibt also die Pigment-Öl-Anreibung das handgreifliche Modell der abstrakten durch Wiener erweiterten Vorstellung obengenannter Forscher ab, so daß man in der Lage ist, die rein gedanklichen Voraussetzungen durch ein Experiment auf ihre Richtigkeit hin zu prüfen: Das Vakuum, der Lichtäther, in dem sich die geforderten leitenden Kügelchen befinden, wird durch Leinöl wiedergegeben, und die leitenden Materiekügelchen durch die Pigmentteilchen. Sind diese kuglig oder der Kugelform nahe, so muß nach Clausius, Mossotti, Lorenz-Lorentz $f = 2$ sein, und tatsächlich findet diese Forderung ihre Bestätigung.

Beim Schwerspat können wir also die gemessenen DK-Werte, die wir früher durch umständliche Berechnungen gemäß den son Freyschen Betrachtungen wiedergeben mußten, mit Hilfe einer einfachen Formel durch Einsatz einer bestimmten Zahl errechnen.

Nunmehr soll untersucht werden, ob sich die Größe f auch bei solchen Pigmenten bewährt, deren Gestalt offensichtlich stärker von der Kugel- oder Kubusform abweicht. Zu diesem Zweck werden die u-Werte ($u = f \cdot \varepsilon_2$) genau wie beim Schwerspat aus der Gleichung

$$\frac{\varepsilon_m - 2}{\varepsilon_m + u} = v_1 \frac{\varepsilon_1 - 2}{\varepsilon_2 + u}$$

berechnet.

Die so erhaltenen u-Werte, gegen die Konzentration v_1 aufgetragen, zeigt Fig. 32. Es ergeben sich wieder Geraden parallel zur Abszisse, d. h. u — und damit auch f — ist wieder konstant! Jedenfalls läßt sich kein konzentrationsabhängiger Gang aus unseren Werten herauslesen. War aber beim Schwerspat, dessen Teilchengestalt der Kugel- oder Kubusform nahekommt, $u \approx 2 \cdot \varepsilon_2$, d. h. war $f \approx 2$, so finden wir jetzt bei den Pigmenten, deren Gestalt stärker von der Kugelform abweicht, größere und zugleich verschiedene u-Werte bzw. f-Werte. Wir können also nunmehr statt durch Abschätzen von Kurvenzügen durch Zahlen etwas über die Gestalt der suspendierten Teilchen aussagen. Überhaupt liegt der besondere Reiz der Größe f darin, daß sie — von Anisotropie abgesehen — nicht etwa über eine Stoffeigenschaft zahlenmäßige Aussagen macht, sondern im wesentlichen über die äußere Gestalt, in der ein Stoff vorliegt.

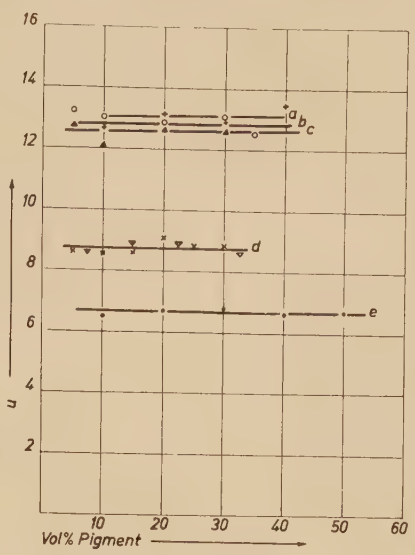


Fig. 32.
u-Werte (O. Wiener) für Suspensionen in Leinöl von:
a) Sachtolith ++++
b) gewöhnliche Bleimennige oooo
c) Solutiermennige ▲▲▲▲
d) Zinkweiß „grob“ ▽▽▽▽
Zinkweiß „fein“ ×××
e) Schwerspat ·····

Ordnen wir die Pigmente nach steigenden f-Werten, so erhalten wir die Reihe: Schwerspat, Zinkoxyd, Mennige und Sachtolith. Das ist dieselbe Reihe, die wir früher durch Abschätzung der DK-Konzentrationskurven aufgestellt haben.

Die Konstanz von f ist weiterhin deshalb interessant, weil es durch sie möglich ist, auch bei Teilchen, die von der raumsymmetrischen Form abweichen, mit Hilfe einer einfachen mathematischen Beziehung den DK-Konzentrationsverlauf von Dispersionen dieser Teilchen zu errechnen, oder auch umgekehrt aus dem DK-Konzentrationsverlauf die DK zu bestimmen. Dabei kann man die DK- und f-Werte auch gleichzeitig ermitteln; allerdings ist dazu eine große Meßgenauigkeit erforderlich. Man hat dann zwei Gleichungen, aus denen sich die beiden Unbekannten ε_1 und f verhältnismäßig leicht errechnen lassen. Dies Verfahren könnte vor allen Dingen für solche Stoffe wichtig werden, bei denen eine DK-Bestimmung infolge gar zu hoher ε_1-Werte nach der Immersionsmethode aus Mangel an geeigneten Flüssigkeiten unmöglich ist.

In der Tabelle VI ist eine Übersicht der DK-, u- und f-Werte gegeben, die bei den in

[28]) $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_1} = \text{konstant}.$

Tabelle VI.

	DK	u	$f=u/\varepsilon_2$	$(f-2)$
Schwerspat . . .	10,2	6,7	2,0	0,0
Zinkweiß, grob .	32,0	8,7	2,55	0,55
Zinkweiß, fein .	33,7	8,7	2,55	0,55
Solutiermennige	17,2	12,5	3,7	1,7
Gewöhnl. Mennige	17,5	12,8	3,75	1,75
Zinksulfid . . .	8,5	13,0	3,8	1,8
Monoklines Bleichromat	30	19,0*) 22,9†)	(5,68) (6,85)	(3,68) (4,85)

DK der Suspensionsmittel $\varepsilon_2 = 3{,}35$

*) $v_1 =$ 7,5 Vol.-Proz.
†) $v_2 = 25$ Vol.-Proz.

der vorliegenden Arbeit untersuchten Pigmenten gefunden wurden. Die Zahlen zeigen deutlich, wie nicht nur die DK, sondern auch f eine aufschlußreiche Größe ist. Um die Abweichung von der Kugelform klarer zum Ausdruck zu bringen, ist in Tabelle VI eine Spalte mit den Werten $(f-2)$ eingeführt.

Zinksulfid (Sachtolith) und Schwerspat haben ähnliche DK-Werte, unterscheiden sich aber deutlich durch ihre Werte von $f-2$. Umgekehrt haben Zinksulfid und Mennige ähnliche $(f-2)$-Werte, unterscheiden sich aber deutlich durch ihre DK-Werte. Die beiden Zinkweiß (ZnO)-Sorten haben gleiche DK-Werte und gleiches $(f-2)$, und ebenso haben die beiden Mennige-Sorten gleiche DK-Werte und gleiches $(f-2)$. Besonders in dieser Gleichheit darf man wohl einen Beweis für die Brauchbarkeit der Messungen und Berechnungen erblicken, denn die beiden Zinkweiß- und Mennige-Sorten unterscheiden sich im wesentlichen nur durch die Größe ihrer Teilchen, nicht aber durch deren Beschaffenheit und Gestalt.

Bei der Beurteilung der Größe f darf man nicht vernachlässigen, daß f im Falle der Pigmente nicht als reine Formkonstante auftritt; die Pigmente kristallisieren in der weit überwiegenden Mehrzahl nicht im regulären System, d. h. die allermeisten kristallinen Pigmente sind anisotrop. Die Stärke des Einflusses, den die Anisotropie auf f ausübt, bedarf aber noch einer besonderen Untersuchung; das gleiche gilt auch für die Abhängigkeit der Größe f vom Verhältnis $\varepsilon_1 : \varepsilon_2$, die bisher noch nicht systematisch untersucht ist. (Eine Angabe von f ohne gleichzeitige Angabe von ε_1 und ε_2 ist unzureichend.)

Durch das Ergebnis, das uns die Konstante f liefert, nehmen die Gleichungen von Wiener gegenüber allen bisher gebrachten Formeln und Betrachtungsweisen eine Vorrangstellung ein. Die Fruchtbarkeit der Wiener-Gleichung für Einstreusysteme ist offensichtlich und braucht nicht weiter hervorgehoben zu werden.

g) Betrachtungen über die Brauchbarkeit der Gleichung von Wiener bei gleichberechtigten Typen.

Es erhebt sich nun die Frage, ob die Gleichungen von Wiener auch für gleichberechtigte Systeme anwendbar sind.

Wenn die Wiener-Gleichung mit einem konstanten u-Wert, der die DK der kontinuierlichen Phase (ε_2) als Faktor enthält, die gefundenen Werte des Einstreutyps richtig wiedergibt, so muß die Gleichung versagen, sobald man einen „gleichberechtigten" Typ damit untersuchen will. Bei diesem Typ müßte der u-Wert nämlich sowohl ε_1 als auch ε_2 enthalten; zugleich müßte die Beteiligung beider ε-Werte in irgendeiner Weise konzentrationsabhängig sein, d. h. der u-Wert darf beim gleichberechtigten Typ nicht mehr als Konstante auftreten.

Die gefundenen Werte der Bleichromatanreibung, die dem gleichberechtigten Typ sehr nahe kommt, zeigen dann auch tatsächlich keinen konstanten u-Wert. Wie aus Tabelle VI hervorgeht, besitzen die u- bzw. f-Werte bei dieser Anreibung einen Gang, und zwar schon bei dem verhältnismäßig geringen Konzentrationsunterschied von 7,5 bis 25 Volumenprozent Pigment. Trotz des Ganges schließen sich aber die $(f-2)$-Werte gut an die bisherigen Ergebnisse an. Der durchschnittliche Wert von rund 4 ist der höchste $(f-2)$-Wert, der bei den vorliegenden Untersuchungen gefunden wurde, ganz in Übereinstimmung damit, daß das monokline Bleichromat dasjenige Pigment ist, dessen Teilchengestalt am meisten von der Kugelform abweicht.

Man könnte vermuten, daß der Gang der f-Werte durch eine Anisotropie der Pigmentteilchen hervorgerufen ist. Jedoch ist das nach theoretischen Untersuchungen von Bruggeman nicht der Fall (vgl. Seite 165). Auch eine Fehlbestimmung von ε_1 kommt als Ursache nicht in Frage, da auch bei willkürlicher Änderung der Größe ε_1 niemals ein konstanter f-Wert erhalten werden kann.

Wenn sich die Wiener'sche Gleichung mit konstantem u nicht zur Wiedergabe der DK gleichberechtigter Mischungen eignet, so ist damit aber noch nicht ihre Unbrauchbarkeit für gleichberechtigte Mischungen im allgemeinen festgestellt.

Beim Einstreuungstyp war $u = f \cdot \varepsilon_2$, d. h. in Worten, u war das Produkt aus der Konstanten f und der DK, der das Teilchen direkt umgebenden Substanz. Überträgt man diese Beziehung auf den gleichberechtigten Typ, so muß man hier sinngemäß setzen:

$u = f' \cdot \varepsilon_m$, sofern man einen solchen gleichberechtigten Typ wählt, bei dem die zwei Phasen nicht, wie bei son Frey, jede für sich ein zusammenhängendes Ganzes bilden, sondern nebeneinander bestehen, wie z. B. rote und weiße Kugeln. Die Feststellung ist erwähnenswert, daß der von Bruggeman für Kugel-Kugel-Mischungen berechnete Kurvenzug (Fig. 31) nun tatsächlich durch die Gleichung von Wiener genau wiedergegeben wird, wenn man für $u = 2\,\varepsilon_m$ setzt. Schon Bruggeman selbst erwähnt die Beziehung $u = 2\,\varepsilon_m$. Die Zahl 2 ist dabei besonders interessant, denn gerade sie ist, wie wir gesehen haben, für kugelige Körper charakteristisch. Die von Bruggeman abgeleitete Beziehung für Kugel-Kugel-Mischungen gewinnt also abermals an Wahrscheinlichkeit (vgl. hierzu S. 161). Ob man bei der zahlenmäßigen Berechnung die von Bruggeman angegebene Gleichung oder die von Wiener mit $u = f' \cdot \varepsilon_m$ benutzen wird, ist lediglich Sache der bequemen Rechnung. Die Gleichung von Wiener dürfte den praktischen Vorteil haben, daß bei ihr f' nicht unbedingt 2 zu sein braucht, wodurch die Gleichung wahrscheinlich auch für Mischkörper aus Teilchen nicht rein kugliger Gestalt gültig sein wird.

Nicht so einfach liegen die Verhältnisse beim netzartig gleichberechtigten Typ I, wie ihn son Frey darstellt. Denn bei diesem gleichberechtigten Typ sind die einzelnen Teilchen im Gegensatz zur Kugel-Kugel-Mischung nicht gleichförmig von der Gesamtmasse umgeben; sie sind langgestreckt und berühren sich. Es ist daher nicht verwunderlich, daß sich kein konstanter f'-Wert ergibt, wenn man die u-Werte der Bleichromatsuspension durch ε_m dividiert, und daß auch die f'-Werte der oberen und unteren Grenzkurve von Typ I (Fig. 23) einen Gang aufweisen. Die f'-Werte beider Grenzkurven haben ein Minimum bei mittleren Konzentrationen. Es sei jedoch dahingestellt, ob nicht eine etwas kompliziertere Funktion von ε-Werten besteht, die u so zu ersetzen vermag, daß auch für den netzartig gleichberechtigten Typ die Gleichung von Wiener gebraucht werden kann.

Auf jeden Fall zeigen die Ausführungen mit aller Deutlichkeit, daß man niemals mit einer Mischungsgleichung von der Form (7b) (vgl. Kolloid-Z. **92**, 83)

$$\frac{\varepsilon_m - 1}{\varepsilon_m + 2} = v_1 \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} + v_2 \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2}$$

rechnen darf, die identisch ist mit (24c) (vgl. S. 162)

$$\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_2}{\varepsilon_m + 2} = v_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2}.$$

Wenn auch die Zahl 1 oder irgendeine andere Zahl, die für 1 gesetzt werden könnte, in Wahrheit in der Gleichung (7b) gar nicht enthalten ist, so ist doch die Zahl 2 im Nenner völlig unzulässig. Die kleinste Zahl, die an Stelle von 2 treten könnte, ist der Wert von $2\,\varepsilon_2$. Aber auch dann würde die Gleichung nur für einen einzigen Mischungstyp Gültigkeit haben, nämlich für Mischungen, bei denen Kugeln der Substanz „1" in der Substanz „2" eingebettet sind.

h) Immersionsmethode bei anisotropen Pigmenten und bei Pigment-Mischungen.

Auf Grund des Einblicks, den wir in die Gesetzmäßigkeiten für die DK eines Mischkörpers haben tun können, sind wir nunmehr in der Lage, kritische Aussagen über die Immersionsmethode zu machen.

Die Bestimmung der DK nach der Immersionsmethode beruht darauf, daß für ein Pigment diejenige DK ermittelt wird, bei der Übereinstimmung herrscht zwischen der DK der Immersionsflüssigkeit und der DK des Pigments. Diese Übereinstimmung wird bei einem isotropen Teilchen, das ja in allen Richtungen die gleiche DK besitzt, ohne weiteres erreicht. Anders ist es dagegen bei raumasymmetrischen (anisotropen) Teilchen. Für diese gilt eine Durchschnitts-DK, die sich aus den DK-Werten der verschiedenen DK-Hauptachsen zusammensetzt. Wenn nun die Teilchen raumasymmetrisch sind, so werden sie bestrebt sein, sich beim Sedimentieren auszurichten; der DK-Wert einer DK-Hauptachse tritt dadurch in den Vordergrund und vereitelt so die einwandfreie Bestimmung einer Durchschnitts-DK. Im allgemeinen wird jedoch dieser unerwünschten Ausrichtung eine Agglomeration der Teilchen entgegenarbeiten.

Aber auch wenn gar keine Ausrichtung durch Sedimentation stattfindet, muß die Anisotropie berücksichtigt werden, allerdings nur dann, wenn die Teilchengestalt von der raumsymmetrischen Form stark abweicht.

Das ergibt sich aus den Berechnungen von Bruggeman, der den Einfluß der Anisotropie auf den durchschnittlichen DK-Wert untersucht hat. Können auch über die Richtigkeit der Berechnungen keine Aussagen gemacht werden, so erlauben sie doch eine Abschätzung der möglicherweise gemachten Fehler.

Bruggeman kommt zu folgendem Ergebnis: Ein Vielkristall, der aus wahllos angeordneten, anisotropen Kugeln besteht, hat der Rechnung nach denselben DK-Wert, den diese Kugeln bei Ermittlung ihres DK-Wertes nach der Immersionsmethode geben würden.

Besteht der Vielkristall jedoch aus solchen Teilchen, die von der Kugelgestalt stark abweichen, nämlich Lamellen, so ändert sich das Bild. Für einen Vielkristall aus anisotropen Lamellen errechnet sich ein anderer DK-Wert, als er bei Verteilung derselben Lamellen in Immersionsflüssigkeit gefunden werden würde.

Um einen Begriff von der Größe der Differenz beider DK-Werte zu erhalten, wollen wir eine stark anisotrope Lamelle untersuchen. Der DK-Wert in der Lamellenebene sei $\varepsilon_a = \varepsilon_b = 10$, der DK-Wert senkrecht zur Ebene sei $\varepsilon_c = 50$. Für den Lamellenvielkristall errechnet sich dann der Wert $\varepsilon_1 = 22{,}3$, während man nach Bruggeman für die Lamellen nach der Immersionsmethode den Wert $\varepsilon_1 = 18{,}0$ findet. Bei stark anisotropen Lamellen begeht man also einen

kleinen Fehler, wenn man für die Leinölsuspension den Immersionswert einsetzt. Bei anisotropen Kugeln dagegen ist der Immersionswert immer richtig. Da nun die Teilchen der untersuchten Pigmente der Kugelform weit näher stehen als der Lamellenform, und da sie obendrein erheblich weniger anisotrop sind als die im Rechenbeispiel behandelten Lamellen, so folgt daraus: Der Fehler, der bei den vorliegenden Berechnungen durch das Einsetzen derjenigen DK-Werte entsteht, die nach der Immersionsmethode ermittelt sind, kann völlig vernachlässigt werden.

Noch weit verwickelter liegt der Fall bei Mischpigmenten. Bei diesen bekommt man selbst dann, wenn keine Anisotropie und keine räumliche Asymmetrie vorliegt, Schwierigkeiten bei der Bestimmung einer Durchschnitts-DK. Das läßt schon die Bestimmungsmethode als solche erkennen. Bei Mischpigmenten herrscht nämlich erst dann Übereinstimmung zwischen der DK der reinen Immersionsflüssigkeit und der des Mischpigments, wenn die DK der Immersionsflüssigkeit von dem ersten Pigment um den gleichen Betrag erhöht (erniedrigt), wie die DK der so gebildeten Suspensionen (!) von dem zweiten Pigment erniedrigt (erhöht) wird. Offenbar geht also der DK-Wert des Suspensionsmittels bei einem Mischpigment ebenso wie bei einem stark raumasymmetrischen anisotropen Kristall irgendwie in die Durchschnitts-DK mit ein.

Zu dem gleichen Ergebnis führt die Formel von Wiener, die er für Mehrstoffsuspensionen aufgestellt hat. Diese lautet in etwas abgeänderter Form:

$$\frac{1}{\varepsilon_m + u} = \frac{v_1}{\varepsilon_1 + u} + \frac{v_2}{\varepsilon_2 + u} + \frac{v_3}{\varepsilon_3 + u} \qquad (26)$$

$$(v_1 + v_2 + v_3 = 1).$$

In ihr sind ε_1 und ε_2 die Dielektrizitätskonstanten zweier eingestreuter Pigmente, und ε_3 ist die Dielektrizitätskonstante des Öles.

Wenn nun wirklich eine durchschnittliche DK eines Gemisches zweier Pigmente, für die gleiche Teilchenform vorausgesetzt sei, existierte (ε_p), so muß sich die DK auch in der früher gebrauchten einfachen Weise ausdrücken lassen:

$$\frac{1}{\varepsilon_m + u} = (v_1 + v_2)\frac{1}{\varepsilon_p + u} + \frac{v_3}{\varepsilon_3 + u}. \qquad (27)$$

Die Kombination beider Gleichungen führt dann für die durchschnittliche DK des Mischpigmentes zu dem Ausdruck:

$$\varepsilon_p = \frac{u(\gamma\varepsilon_1 + \varepsilon_2) + \varepsilon_1\varepsilon_2(\gamma + 1)}{u(\gamma + 1) + \varepsilon_1 + \gamma\varepsilon_2},$$

worin bedeutet:

γ den Bruch $\frac{v_1}{v_2}$;

ε_1 und ε_2 die DK-Werte der beiden Mischpigmentteile;

ε_p den Durchschnitts-DK-Wert des Mischpigments;

ε_3 den DK-Wert des Suspensionsmittels.

Demnach wird also ε_p durch u beeinflußt. Da nun $u = f \cdot \varepsilon_3$ ist, bedeutet das: die durchschnittliche DK eines Mischpigments ist von der DK der Flüssigkeit abhängig, in die das Pigment eingebettet wird.

Damit ist gezeigt, daß man tatsächlich von keiner Durchschnitts-DK als solcher sprechen kann, und daß also auch die Immersionsmethode keinen allgemeingültigen Wert liefert. An dieser Tatsache wird auch dadurch nichts geändert, daß die für Mehrstoff-Suspensionen angegebene Gleichung an bestimmte Voraussetzungen geknüpft ist, wie geringe Konzentration, ε_1 und $\varepsilon_2 > \varepsilon_3$ usw. Allerdings muß darauf hingewiesen werden, daß eine praktische Bestätigung der Gleichungen von Wiener für Mehrstoffsysteme noch aussteht.

Schon der angenommene einfache Fall zeigt die gesteigerten Schwierigkeiten, die bei Vermehrung der Komponentenzahl auftreten. Wenn man sich nun noch vergegenwärtigt, daß bei verschiedener Teilchenform auch eine Konzentrationsabhängigkeit der „Durchschnitts"-DK eintritt, und daß auch die Konstante f, sofern sie größer als 2 ist, von der DK des umgebenden Mediums abhängig sein wird, so ist ohne weiteres einleuchtend, daß nur sorgfältig ausgewählte Versuche schrittweise weiter führen können. Immerhin bleibt als positives Ergebnis dieser Überlegungen die Feststellung, daß man bei chemisch einheitlichen Pigmenten — abgesehen von Sonderfällen[29]) — mit Hilfe dielektrischer Messungen erkennen kann, ob sie wirklich, d. h. auch physikalisch, einheitlich sind oder nicht.

Die Auseinandersetzung mit den in der Literatur angegebenen Formeln läßt sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Der Typ des Mischkörpers (Einstreuungstyp, gleichberechtigte Typen) bestimmt maßgebend die Gleichung, die die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von der Konzentration wiedergibt.

2. Die Potenzformel von Lichtenecker und Rother, die die ursprüngliche, wenig brauchbare logarithmische Formel von Lichtenecker als Spezialfall enthält, schließt jede Struktur, d. h. jede Einstreuung aus. Sie ist daher nicht geeignet, die an Pigment-Leinöl-Suspensionen gefundenen Werte der Dielektrizitätskonstanten (DK) wiederzugeben.

3. Die Potenzformel von Lichtenecker und Rother vermag die obere Grenzkurve recht gut wiederzugeben, die aus Modellbetrachtungen im Sinne von son Frey für den netzartig gleichberechtigten Typ I folgt.

4. Beim gleichberechtigten Typ spielt ebenso wie beim Einstreuungstyp die Gestalt der Teilchen eine wichtige Rolle. Man darf daher nicht von einem gleichberechtigten Typ sprechen, ohne ihn genauer zu beschreiben.

[29]) Bei gleichzeitiger starker Anisotropie und räumlicher Asymmetrie.

5. Die Gleichung, die Bruggeman für eine gleichberechtigte Kugel-Kugel-Mischung aufgestellt hat, gibt einen S-förmigen Kurvenzug, wie er gefordert werden muß. Sie ist mit der Gleichung von Wiener identisch, wenn in dieser $u = 2\ \varepsilon_m$ gesetzt wird; die Richtigkeit der Gleichung von Bruggeman gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit.

6. Die Gleichung von Wiener ist ausgezeichnet geeignet, die an Pigment-Leinöl-Suspensionen gefundenen DK-Werte wiederzugeben.

7. Es wird die überraschende Feststellung gemacht, daß die in der Gleichung von Wiener auftretende Größe $u = f \cdot \varepsilon_2$ in dem untersuchten Konzentrationsgebiet von 0 bis etwa 50 Volumen-Prozent Pigment konstant ist. Dabei kennzeichnet die Größe f — abgesehen von einer etwa vorhandenen Anisotropie — die äußere Gestalt, in der der dispergierte Stoff vorliegt.

8. Die Konstante f kann stark von der allgemein benutzten Größe 2 abweichen.

9. Die Gleichung von Wiener mit $u = f \cdot \varepsilon_2 = \text{konstant}$ versagt, sobald die suspendierten Teilchen zu sehr von der raumsymmetrischen Form abweichen. Die Teilchen bilden dann einen Mischkörper, der nicht mehr als reiner Einstreuungstyp anzusprechen ist. Es ist daher z. B. auch nicht möglich, den DK-Konzentrationsverlauf einer Suspension von nadelförmig monoklinem Bleichromat in Leinöl mit Hilfe eines konstanten u-Wertes wiederzugeben.

10. Für eine Pigmentmischung gibt es keine allgemein gültige Durchschnitts-DK. Lediglich, wenn die Pigmentbestandteile gleiche u-Werte haben, kann man nach Wiener mit einem „Durchschnitts"-DK-Wert rechnen. Dieser ist jedoch von der Dielektrizitätskonstanten der Suspensionsflüssigkeit abhängig.

Gesamt-Zusammenfassung.

Mit der vorliegenden Arbeit war ursprünglich geplant, Oberflächenerscheinungen zwischen flüssigen und dispergierten festen Substanzen, wie zwischen Leinöl und Pigmenten, zu untersuchen. Als Meßgröße sollte die Dielektrizitätskonstante dienen. Es zeigte sich aber, daß die für Mischkörper geltenden Gesetze nur unzureichend erforscht sind, wodurch die unumgänglichen Voraussetzungen zum Erfassen der Oberflächenerscheinungen fehlten.

Deshalb wurde vom eigentlichen Thema abgewichen und die grundlegende Frage der Berechnung der DK von Mischkörpern an Hand von Pigment-Leinöl-Suspensionen bearbeitet. Die Pigmentsuspensionen sind dazu besonders geeignet, weil die großen Pigmentteilchen die Felder der Leinölmoleküle nicht stören, also sekundäre Effekte ausgeschaltet sind. Es interessierte im wesentlichen der Gesamt-DK-Konzentrationsverlauf; auf Präzisionsmessungen in kleinen Konzentrationsgebieten wurde deshalb vorerst kein Wert gelegt.

Die Pigment-Leinöl-Suspensionen wurden auf einer Trichtermühle angerieben; Suspensionen geringerer Konzentrationen wurden aus dem pastenartigen Mahlgut durch Verdünnen mit demselben Leinöl hergestellt, das zum Anreiben der Pigmente diente.

Die Dielektrizitätskonstanten der zu untersuchenden Substanzen wurden durch Kapazitätsmessungen im Dielkometer[30]) ermittelt. Die Bestimmungen wurden bei Zimmertemperatur (20°) und der Frequenz von $2 \cdot 10^6$ Perioden durchgeführt.

Zur Bestimmung der DK pulverförmiger Substanzen (Pigmente) nach der Immersionsmethode wurde die neuartige Doppelzelle benutzt, die es ermöglicht, die gesuchte DK verhältnismäßig schnell durch graphische Interpolation zu ermitteln.

Die DK-Werte der Pigment-Leinöl-Suspensionen — mit einem höchsten Pigmentgehalt von etwa 50 Vol.-Proz. — wurden gegen den Pigmentgehalt graphisch aufgetragen und die gebräuchlichen Gleichungen, wie z. B. die Polarisationsformel mit dem typischen Ausdruck

$$\frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \cdot \frac{1}{d},$$

an Hand der gefundenen DK-Konzentrationskurven auf ihre Anwendbarkeit geprüft. Die Gleichungen erwiesen sich als unbrauchbar zur Wiedergabe der gemessenen Werte.

Auf Grund der Analogie, die zwischen den Gesetzen für die DK und die spezifische Leitfähigkeit herrscht, wurde die DK entsprechend den Regeln des Ohm'schen Gesetzes an Modellkörpern ermittelt, wie sie son Frey für Leitfähigkeitsberechnungen gebraucht hat. Es wurden die Formeln für 2 Modellkörper und damit für zwei spezielle Mischungen berechnet: für eine Suspension von Kuben (unter der Voraussetzung, daß die eingestreuten Kuben eine größere DK besitzen als die umgebende Substanz), und für eine netzartig gleichberechtigte Mischung. Die von der Rechnung gelieferten Grenzkurven lagen eng genug, so daß Aussagen über die Beziehungen zwischen dem DK-Konzentrations-

[30]) Hersteller: Fa. Haardt & Co., Düsseldorf.

verlauf und der besonderen Beschaffenheit der benutzten Pigmente gemacht werden konnten:

1. Die äußere Form der im Leinöl suspendierten Pigmentteilchen bestimmt neben der DK des Pigments maßgebend den DK-Konzentrationsverlauf.

2a. Vorausgesetzt, daß die kontinuierliche Phase einen kleineren DK-Wert hat als die disperse Phase, ist die DK einer Suspension um so niedriger (höher), je mehr (weniger) die Gestalt der dispergierten Teilchen der Kugelform ähnelt.

2b. Dementsprechend hatte eine Leinöl-Suspension von nadelförmigem, monoklinem Bleichromat besonders hohe DK-Werte, doch lassen Suspensionen blättchenförmiger Pigmente noch höhere DK-Werte erwarten.

3. An der Bleichromat-Suspension wurde gefunden, daß in Öl eingestreute lange Nadeln nicht mehr einen reinen Einstreuungstyp geben, sondern einen Mischkörper, der dem netzartig gleichberechtigten Typ nahekommt.

Auf Grund der gefundenen DK-Konzentrationskurven wurden die Ergebnisse der theoretischen Arbeiten besprochen, die in der Literatur zu finden sind. Es handelt sich um umfangreiche Arbeiten von Wiener, Lichtenecker, Rother und Bruggeman.

Die nach der Formel von Bruggeman für Kugeleinstreuung

$$v_1 = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \sqrt[3]{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_m}} \qquad (19)$$

berechneten Werte lagen höher als die gemessenen. Da die Einstreuung von Kugeln gegenüber allen anders geformten Einstreukörpern die niedrigsten DK-Werte liefert, kann die Formel von Bruggeman nicht richtig sein.

Die Potenzformel von Lichtenecker und Rother

$$\varepsilon_m{}^k = v_1 \varepsilon_1{}^k + v_2 \varepsilon_2{}^k \qquad (23)$$

schließt jegliche Struktur aus und gilt daher nur für gleichberechtigte Systeme. Sie ist insofern unvollkommen, als sie die Gestalt der gleichberechtigten Bestandteile nicht berücksichtigt. Die Gestalt ist aber beim gleichberechtigten Typ ebenso wie beim Einstreumischkörper auf den Kurvenverlauf von nicht zu vernachlässigendem Einfluß. Ein Vergleich der im Sinne von son Frey modellmäßig errechneten Grenzkurven für den netzartig gleichberechtigten Typ mit den Werten der Potenzformel von Lichtenecker und Rother lehrt, daß diese die obere Grenzkurve, wenn auch nur angenähert, wiederzugeben vermag.

Die von Bruggeman für gleichberechtigte Kugel-Kugel-Mischungen entwickelte Formel

$$\varepsilon_m = 1/4\,(2\,\varepsilon' - \varepsilon'' + \sqrt{(2\,\varepsilon' - \varepsilon'')^2 + 8\,\varepsilon_1 \varepsilon_2}), \qquad (23)$$

die identisch ist mit der Gleichung von Wiener (siehe unten), wenn in dieser $u = 2 \cdot \varepsilon_m$ gesetzt wird, liefert einen S-förmigen Kurvenzug. Die Potenzformel von Lichtenecker und Rother ist nicht imstande, diese für gleichberechtigte Kugel-Kugel-Mischungen zu fordernde Kurvenform wiederzugeben.

Die Formel von Wiener erwies sich in hervorragendem Maße geeignet, die DK-Werte der Pigment-Leinöl-Suspensionen wiederzugeben.

Die Formel lautet:

$$\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_2}{\varepsilon_m + u} = v_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + u}. \qquad (24\,c)$$

In dieser soll u zwischen 0 und ∞ liegen und für geringe Konzentrationen der dispergierten Phase konstant sein. Es wurde aber die überraschende Feststellung gemacht, daß u sogar bis herauf zu rund 50 Vol.-Proz. Pigment konstant war.

Nach Wiener enthält u die DK ε_2 der kontinuierlichen Phase als Faktor, so daß man setzen kann: $u = f \cdot \varepsilon_2$. Es konnte bestätigt werden, daß f im wesentlichen von der Gestalt der dispergierten Teilchen abhängig ist und um so mehr den Wert 2 überschreitet, je mehr die Teilchengestalt von der Kugelform abweicht.

Die DK-Werte der Suspension von nadelförmigem, monoklinem Bleichromat ließen sich nicht durch die Gleichung von Wiener wiedergeben: diese Suspension ist kein reiner Einstreuungstyp mehr, sie neigt vielmehr zum gleichberechtigten Typ hinüber.

Es ist sinnlos, bei einer Pigmentmischung von einer „Durchschnitts-DK" sprechen zu wollen. Die DK der kontinuierlichen Phase geht in die „Durchschnitts-DK" mit ein, besonders aber ist sie für gewöhnlich noch konzentrationsabhängig.

Auch bei anisotropen und zugleich sehr wenig raumsymmetrischen Teilchen, wie Lamellen, geht zufolge den Berechnungen von Bruggeman der DK-Wert der kontinuierlichen Phase — nicht aber die Konzentration — in die „Durchschnitts-DK" mit ein.

Bei der Bestimmung der „Durchschnitts-DK" anisotroper Teilchen nach der Immersionsmethode muß jede Teilchenausrichtung vermieden werden.

Die Befunde dieser Arbeit weisen mit aller Deutlichkeit darauf hin, daß es keine allgemein gültige Mischungsformel für vektorielle Größen

geben kann, welcher Art diese auch sein mögen (Wärmeleitung, Diffusion, Schall, Licht, dielektrische Verschiebung usw.). Die unkontrollierte Anwendung gebräuchlicher Mischungsformeln führt also gar zu leicht zu Schlüssen, die mit starken Fehlern behaftet sind: Der Mischungstyp und die Teilchengestalt bestimmen immer die für die Mischung gültige Formel.

* * *

Für die Durchführung der Arbeit stellten das Reichsamt für Wirtschaftsausbau und der Fachausschuß für Anstrichtechnik beim Verein Deutscher Ingenieure Geldmittel zur Verfügung. Die untersuchten Pigmente wurden uns in dankenswerter Weise von den nachfolgenden Firmen überlassen:

I. G. Farbenindustrie A. G., Werk Ludwigshafen,
Lithopone-Kontor G. m. b. H., Köln; Werk Sachtleben A.G., Homberg a. Niederrhein,
E. & E. Maier, Solutierwerk, Marktredwitz,
Siegle & Co., G. m. b. H., Stuttgart,
Titangesellschaft G. m. b. H., Leverkusen,
Verein Deutscher Bleifarbenfabrikanten, Düsseldorf,
Vereinigung Deutscher Zinkfarbenfabrikanten, Oberhausen (Rheinland).

Herr Dr.-Ing. R. Haug gab 1937 im Fachausschuß für Anstrichtechnik die Anregung zu dielektrischen Untersuchungen von Farben und Lacken.

Herrn Prof. Dr.-Ing. W. Röhrs sei für die Förderung der experimentellen Arbeiten und für die stets rege Anteilnahme bei der Durchführung der Arbeit gedankt.

Strukturmechanik zähelastischer Kontinua. IV.

Zur Piezometrie der inneren Reibung.

Von H. Umstätter (Ploesti, Rumänien). (Eingegangen am 29. Mai 1940)

Vor kurzem wurde in einer gleichnamigen Arbeit mitgeteilt[1]), daß man durch Verknüpfung der Maxwell'schen Spannungsgleichung mit dem Newton'schen Abkühlungsgesetz zu einer Beziehung zwischen Viskosität und Temperatur gelangt. Die von verschiedenen Autoren ermittelten Viskositätswerte stimmen mit den graphisch berechneten Werten meist bis auf 0,3 Proz. Relativfehler überein. Aus den Voraussetzungen der Theorie ergibt sich, daß die Viskosität in erster Näherung von dem Volumen unabhängig ist, die Steilheit der Viskositätstemperaturkurve aber der Temperaturleitfähigkeit umgekehrt proportional ist. So erklärt sich die steile Viskositätstemperaturkurve des Wassers und die auffallend flache Temperaturkurve des Quecksilbers. Mathematisch drückt sich das Ergebnis in der folgenden Formel aus

$$\eta_T = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) \cdot e^{\mathrm{sh}\,\frac{W\Delta y^2}{a\tau} \cdot \ln (T_0 - T_\infty)/(T - T_\infty)}. \qquad (1)$$

Worin W mechanisches Wärmeäquivalent, a Temperaturleitfähigkeit, Δy minimal mögliche Schichtdicke, τ Relaxationsdauer bedeuten. Die Größen $\eta_0 \cdot \eta_\infty$ bzw. T_0 und T_∞ sind die Randbedingungen und werden durch die Erfahrung festgelegt. Für $T = T_\infty$ wird $\eta_T = \infty$. Da die Viskosität, streng genommen, erst beim absoluten Nullpunkt unendlich groß werden kann, ist $T = 0^0$ C absolut. Für $T = T_0$ wird $\eta_T = \eta_0$. Da die Viskosität erfahrungsgemäß nicht unbegrenzt abnimmt mit der Temperatur, sondern jenseits der kritischen Temperatur wieder zunimmt, so ist η_0 die kritische Viskosität. Der Wert η_∞ wird erst erreicht für $T_0 = T_\infty$, d. h. für Substanzen, deren kritische Temperatur beim absoluten Nullpunkt liegt. Das sind ideale Gase. Dann ist die Viskosität des idealen Gases praktisch temperaturunabhängig und gegen den Wert im flüssigen Zustand vernachlässigbar gering. Unter dieser Voraussetzung vereinfacht sich die Formel wie folgt:

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{\mathrm{sh}\,.\,K\,.\ln T_0/T}, \qquad (2)$$

worin K die Steilheit der Viskositätstemperaturkurve bedeutet.

Auf ähnliche Weise kann auch eine Beziehung zwischen Viskosität und Druck gefunden werden. Bewirkt man in einem zähelastischen Kontinuum eine Druckänderung, dann wird sich diese Störung mit Schallgeschwindigkeit fortpflanzen[2]). Die hierbei in der Zeiteinheit

[1]) Kolloid-Z. **90**, 172 (1940).

[2]) Handbuch der Experimentalphysik Bd. XVII, 1 (Wien 1940), 463.

übertragene Energie ist dann gegeben durch die Strahlungsdichte der Kompressionswelle

$$dA/dt = \varrho\, 2\pi^2 \cdot \nu^2\, a^2\, c \cdot F, \qquad (3)$$

worin $2\pi\nu = \omega$ Kreisfrequenz, a Schwingungsamplitude und c Schallgeschwindigkeit bedeuten. F ist die Flächengröße, die von der Strahlung durchsetzt wird, ϱ die Dichte des Mediums. Die in der Zeiteinheit aufgewandte Arbeit ist gegeben durch folgende Beziehung

$$dA/dt = F \cdot \Delta y \cdot dp/dt. \qquad (4)$$

Da die in der Zeiteinheit aufgewandte Arbeit der in der Zeiteinheit fortgepflanzten Arbeit entgegengesetzt gleich sein muß, folgt

$$-\Delta y \cdot \frac{dp}{dt} = 2\pi^2 \nu^2 \cdot a^2 \cdot \varrho\, c. \qquad (5)$$

Berücksichtigt man, daß zwischen Frequenz und Druck folgende Beziehung besteht

$$\nu^2 = p/\lambda^2 \cdot \varrho$$

so folgt

$$dp/dt = -\frac{2\pi^2 p \cdot a^2 \cdot c}{\lambda^2 \Delta y} \qquad (6)$$

oder integriert nach p

$$dp/p = -\frac{a^2 \cdot c \cdot dt \cdot 2\pi^2}{\lambda^2 \Delta y} \qquad (7)$$

in den Grenzen

$$p_t = p_\infty + (p_0 - p_\infty) \cdot e^{-\frac{2\pi^2 \cdot a^2 \cdot c\, t}{\lambda^2 \Delta y}}. \qquad (8)$$

Setzt man für $\lambda = c/\nu = \frac{2\pi c}{\omega}$ gemäß der Wellengleichung, so wird

$$p_t = p_\infty + (p_0 - p_\infty) \cdot e^{-\frac{a^2 \cdot t\, \omega^2}{2 \cdot c\, \Delta y}}. \qquad (9)$$

Diese Gleichung besagt, daß die in einem Kontinuum hervorgerufene Druckdifferenz mit der Zeit exponentiell abklingt. Der Druck nimmt hierbei von dem Anfangswert p_0 auf den Endwert p_∞ ab. Ist das Kontinuum eine Flüssigkeit, dann ist der Endwert des Druckes nicht null, sondern gleich dem Binnendruck, unter dem die Flüssigkeit durch den Einfluß der Kohäsionskräfte steht. Um diesen aufzuheben, sind entgegengerichtete Zugkräfte bis zur Zerreißfestigkeit der Flüssigkeit erforderlich. Wählt man als Nullpunkt der Druckzählung das absolute Vakuum, dann hat der Binnendruck p_∞ negatives Vorzeichen. Somit wird der Zeitparameter

$$-t = \frac{2 \cdot c\, \Delta y}{a^2\, \omega^2} \ln (p_t + p_\infty)/(p_0 + p_\infty). \qquad (10)$$

Setzt man diesen in die Spannungsgleichung ein, so erhält man

$$F = E\tau\, ds/dt + C \cdot e^{\frac{2 \cdot c \Delta y}{a^2 \omega^2} \ln (p_t + p_\infty)/(p_0 + p_\infty)}. \qquad (11)$$

Für lineare Geschwindigkeitsverteilung wird dann

$$\eta_t = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) \cdot e^{\frac{2 \cdot c \Delta y}{a^2 \omega^2} \ln (p_t + p_\infty)/(p_0 + p_\infty)}. \qquad (12)$$

Hierin ist $K = \frac{2 \cdot c\, \Delta y}{a^2 \omega^2}$ druckabhängig, da die Schallgeschwindigkeit druckabhängig ist. Für beliebig kleine Änderungen von K erhält man beliebig kleine Änderungen von F bzw. der Viskosität.

$$\frac{\begin{array}{l} F + dF = E\tau\, ds/dt + C \cdot e^{(K + dK) \cdot \ln (p + p_\infty)/(p_0 + p_\infty)} \\ F - dF = E\tau\, ds/dt + C \cdot e^{(K - dK) \cdot \ln (p + p_\infty)/(p_0 + p_\infty)} \end{array}}{dF = C \cdot e^{K \cdot \ln (p + p_\infty)/(p_0 + p_\infty)} \cdot \operatorname{sh} \cdot K \cdot \ln (p + p_\infty)/(p_0 + p_\infty)} \qquad (13)$$

Dividiert man diese Differentialgleichung durch die Gleichung 12 und integriert, so wird

$$\int dF/F = \int \operatorname{sh} \Delta K \cdot \ln (p + p_\infty)/(p_0 + p_\infty), \qquad (14)$$

d. h. die Rechnung führt auch hier wieder auf eine Hyperbelfunktion.

Für lineare Geschwindigkeitsverteilung, wo die Viskosität der Scherspannung proportional ist, wird

$$\eta_p = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) \cdot e^{\operatorname{sh} \cdot K \cdot \ln (p + p_\infty)/(p_0 + p_\infty)} \qquad (15)$$

Die Steilheit K enthält eine Größe, die nach Lord Rayleigh von der Dispersion abhängig ist, nämlich die Schallgeschwindigkeit.

$$c' = c - \lambda\, dc/d\lambda. \qquad (16)$$

Für $p + p_\infty = p_0 + p_\infty$ wird $\eta_p = \eta_0$ der Wert $\eta_p = \eta_\infty$ wird erst erreicht, wenn $p = -p_\infty$ wird. Dies bedeutet, daß erst, wenn auf die Flüssigkeit ein Sog ausgeübt wird, der gleich dem Binnendruck ist, wird der konstante druckunabhängige Wert der Viskosität des idealen Gases erreicht. Der Wert η_0 ist daher der Wert der Viskosität beim Druck null und $p_0 = 0$. Bei niedrig siedenden Flüssigkeiten wird man im Vakuum keine Messungen machen können. Wählt man daher für $p_0 = 1$, d. h. den Atmosphärendruck, so ist η_0 nahezu die Viskosität bei Normaldruck. In den folgenden Ausführungen ist diese Art der Berechnung zugrunde gelegt worden. Die Größe η_0 hat in dieser Gleichung nur dann den Wert der kritischen Viskosität, wenn auch die Messungen unter Druck bei kritischer Temperatur durchgeführt werden. In diesem Falle ist dann $p_\infty = 0$, die Kohäsion oder der Binnendruck auch gleich null. Der Wert η_∞ ist bei Flüssigkeiten meist vernachlässigbar gering.

Es wird somit

$$\eta_p = \eta_0 \cdot e^{\mathrm{sh}\,.\,K'\,.\ln\,(p\,+\,p_\infty)/(1\,+\,p_\infty)} \qquad (17)$$

Worin K' die Steilheit der Viskositätsdruckkurve, p den äußeren Druck, p_∞ den Binnendruck oder die Kohäsion und η_0 die Viskosität bei Atmosphärendruck bedeuten. Diese Gleichung zeigt, daß der Verlauf der Kurve

$$Ar\cdot \mathrm{sh}\cdot \ln \eta_p{}^9/\eta_0 = K'\cdot \ln(p+p_\infty) - K'\ln(p_\infty+1) \qquad (18)$$

zunächst von der Steilheit K' der Viskositätsdruckkurve abhängt. Diese ist um so größer, je größer Δy die Mindestdicke der Lamelle ist, ferner je tiefer die Kreisfrequenz der Molekülschwingungen liegt. Die Viskositätsdruckkurve verläuft daher auch hier um so steiler, je sperriger das Molekül ist. Sie ist um so geringer, je größer die Schwingungsamplituden sind und je höher die Schallgeschwindigkeit ist. Letztere ist gegeben durch

$$c = \sqrt{\gamma/k\varrho}\,, \qquad (19)$$

worin $\gamma = c_p/c_v$ der Laplace'sche Faktor[2]) bzw. das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen (bei konstantem Druck und konstantem Volumen), k die Kompressibilität und ϱ die Dichte bedeuten. Die Größe c_p/c_v ist bei Flüssigkeiten nahezu 1 und tritt daher weniger auffallend in Erscheinung. Je höher also die Kompressibilität und die Dichte des Kontinuums ist, desto weniger ändert sich die Viskosität unter sonst gleichen Umständen mit dem Druck. Dieses Ergebnis ist gerade entgegengesetzt der bisherigen Auffassung, wonach die Viskosität dem freien Raume umgekehrt proportional sei[3]). Wäre dies zutreffend, dann müßte sich die Viskosität um so stärker ändern, je höher die Kompressibilität ist, da doch letztere zweifellos als ein Maß für den freien Raum angesehen werden darf. Die Proportionalität zwischen der Druckempfindlichkeit der Viskosität und der Schallgeschwindigkeit, sowie die Tatsache, daß die Steilheit der Viskositätsdruckkurve stark von der Schwingungsamplitude abhängt, legt die Vermutung nahe, daß die Viskosität nicht dem freien Raume, sondern dem von Molekülschwingungen erfüllten Raume umgekehrt proportional ist. Dieser Schwingungsraum oder auch das molekulare Streufeld dürfte der Sitz der inneren Reibung sein. Nur so ist es zu verstehen, wieso gerade diejenigen Systeme, die den größten freien Raum aufweisen, nämlich die Gase, ihre Viskosität mit dem Druck praktisch überhaupt nicht ändern. Es ist daher auch nicht das gleiche, ob man eine Flüssigkeit bei Normaldruck und Zimmertemperatur prüft oder ob man sie anwärmt und die hierbei aufgetretene thermische Dilatation durch Kompression wieder kompensiert und die Flüssigkeit nun beim gleichen Volumen vermißt. Die wärmere Flüssigkeit wird dünnflüssiger sein, auch wenn sie unter erhöhtem Druck, aber gleichem Volumen steht. Temperaturerhöhung bewirkt eben auch Vergrößerung des Schwingungsraumes durch Vergrößerung der Schwingungsamplituden, während Volumenverringerung lediglich Raumbeschränkung für die Schwingungen bedeutet. (Es sei denn, man hat die Kompressionswärme nicht abgeführt.) Bei Erwärmung findet demnach

Vergrößerung des Schwingungsraumes und Vergrößerung der Schwingungsenergie

statt, während bei der Kompression, sofern sie isotherm erfolgt, nur eine

Verringerung des Schwingungsraumes

statt hat, dem die Viskosität umgekehrt proportional ist.

Diese Auffassung kann am deutlichsten durch folgende Tabelle I veranschaulicht werden. Darin sind die Steilheiten der nach Gleichung 17 und Messungen von Bridgemann[4]) errechneten Werte den Ultraschallgeschwindigkeiten gegenübergestellt. Eine strenge Proportionalität ist naturgemäß nicht zu erwarten, weil die Steilheit auch noch von anderen Faktoren abhängt, wie Formel 12 zeigt.

Tabelle I.

Stoff	Steilheit	Ultraschallgeschwindigkeit m/sec
n-Amylalkohol . .	4,52	1347
n-Butylalkohol . .	4,38	1315
n-Propylalkohol . .	4,47	1234
Äthylalkohol . . .	4,24	1168
Methylalkohol . . .	3,69	1121
i-Butylalkohol . . .	4,56	1271
Glyzerin	5,71	1923
i-Propylalkohol . .	4,47	1231
Schwefelkohlenstoff	4,56	1158
n-Oktan	4,56	1192
n-Hexan	4,01	1113
Äthylbromid . . .	4,42	1014
Äthylchlorid. . . .	3,46	1240
Azeton	3,82	1190
Toluol	5,85	1327
Äthylazetat	4,65	1187
Äther	3,55	1006

[3]) E. Hatschek, Viskosität der Flüssigkeiten (Dresden und Leipzig 1929), 91.

[4]) Landolt und Börnstein, Physikalische Tabellen II, E. G. 1 (Berlin 1923), 133.

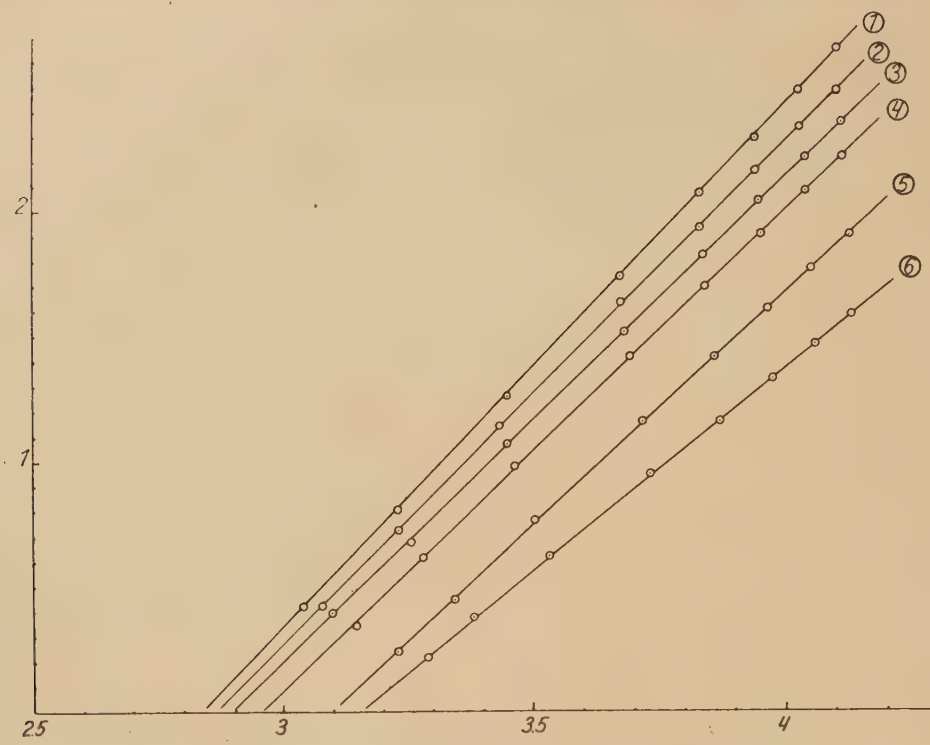


Fig. 1. Ordinate $Ar\ \mathrm{sh}\ \ln \eta_p/\eta_0$, Abszisse $\log(p + p_\infty)$. 1. i-Amylazetat. 2. n-Amylalkohol. 3. n-Butylalkohol. 4. n-Propylalkohol. 5. Äthylalkohol. 6. Methylalkohol.

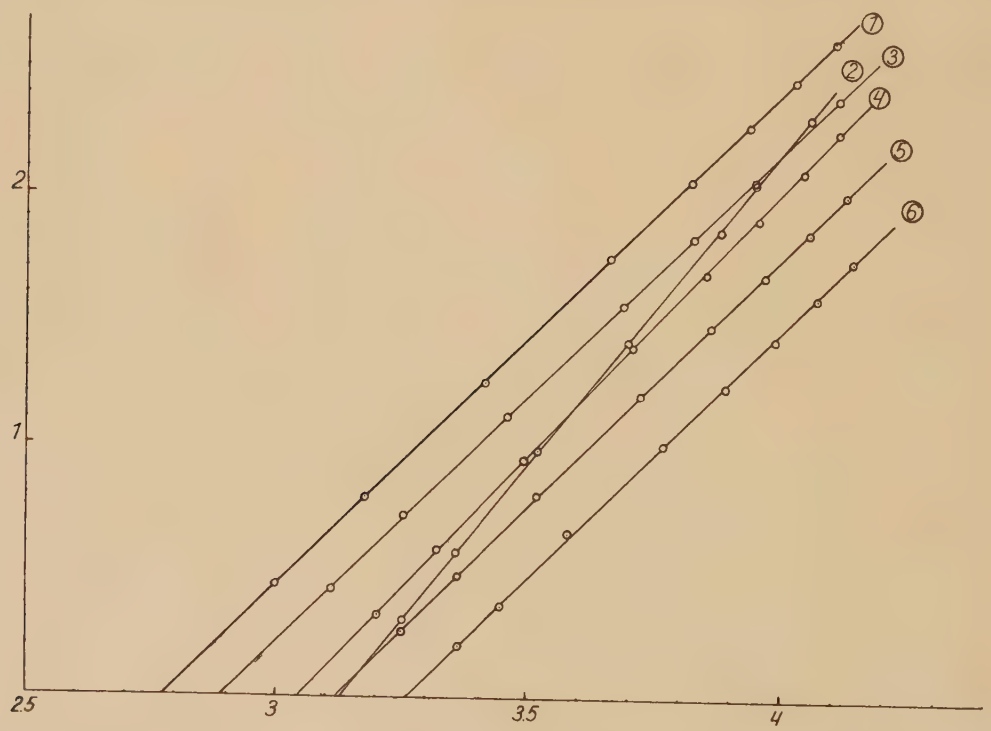


Fig. 2. Ordinate $Ar\ \mathrm{sh}\ \ln \eta_p/\eta_0$, Abszisse $(\log p + p_\infty)$. 1. i-Butylalkohol. 2. Glyzerin. 3. i-Propylalkohol. 4. n-Butylbromid. 5. Amyljodid. 6. Schwefelkohlenstoff.

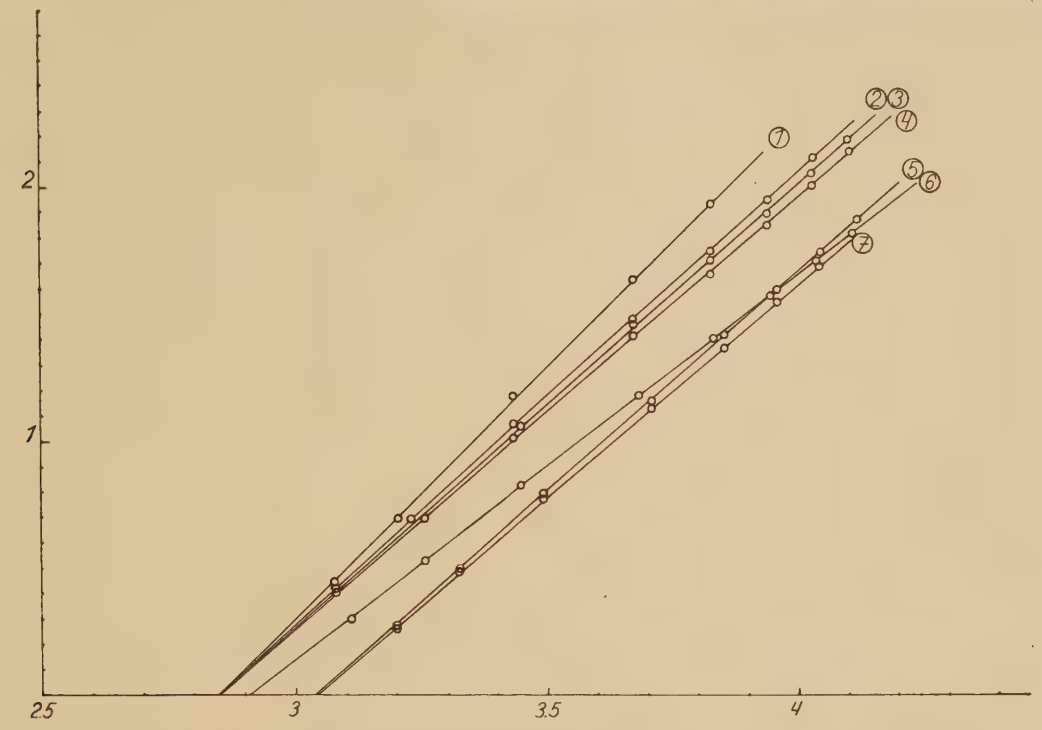


Fig. 3. Ordinate Ar sh ln η_p/η_0, Abszisse $(\log p + p_\infty)$. 1. n-Oktan. 2. n-Hexan. 3. i-Pentan. 4. n-Pentan. 5. Äthylbromid. 6. Äthylchlorid. 7. Azeton.

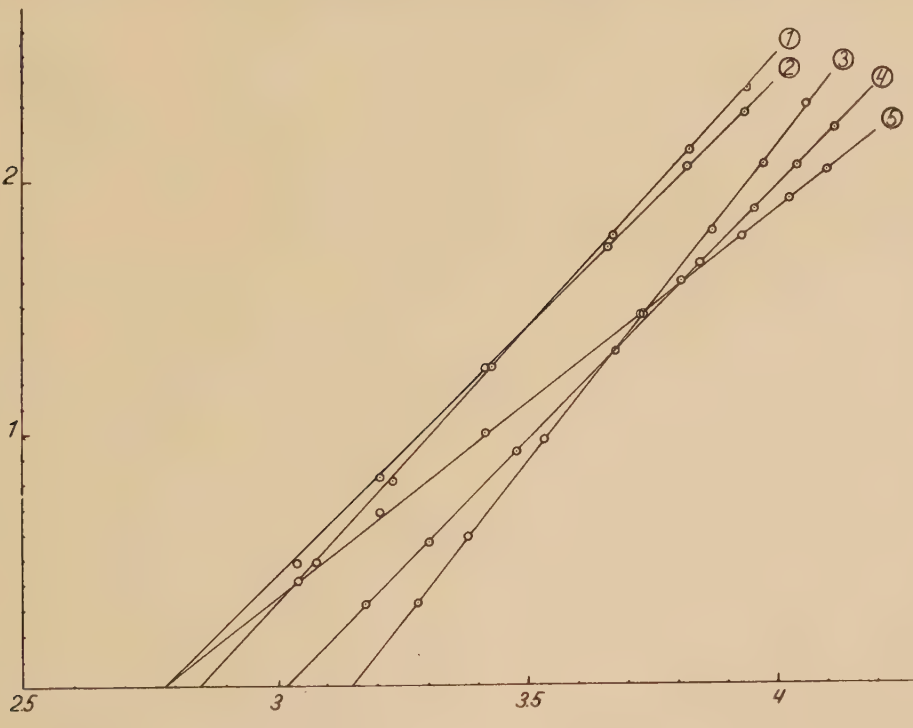


Fig. 4. Ordinate Ar sh lnη_p/η_0, Abszisse log $(p+p_\infty)$. 1. Methylzyklohexan. 2. n-Amyläther. 3. Toluol. 4. Äthylazetat. 5. Äther.

Tabelle II.

Verbindung	Druck	1	500	1000	2000	4000	6000	8000	10000	12000
		Atmosphären								
Methylalkohol $p_\infty = 1400$ at . .	$\log \eta/\eta_0$	0,000	0,094	0,167	0,286	0,471	0,616	0,750	0,874	0,998
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	beob.	0,000	0,215	0,376	0,619	0,940	1,148	1,314	1,449	1,569
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	ber.	0,005	0,215	0,375	0,618	0,943	1,156	1,323	1,454	1,570
Äthylalkohol $p_\infty = 1200$ at. . .	$\log \eta/\eta_0$	0,000	0,105	0,200	0,363	0,617	0,829	1,023	1,211	1,390
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	beob.	0,000	0,239	0,446	0,760	1,150	1,402	1,592	1,749	1,881
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	ber.	0,000	0,255	0,455	0,758	1,147	1,402	1,595	1.170	1,881
n-Propylalkohol $p_\infty = 900$ at. .	$\log \eta/\eta_0$	0,000	0,151	0,283	0,493	0,836	1,131	1,402	1,667	1,915
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	beob.	0,000	0,341	0,613	0,974	1,410	1,685	1,889	2,055	2,190
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	ber.	0,000	0,360	0,615	0,965	1,402	1,677	1,886	2,053	2,190
Butylalkohol $p_\infty = 800$ at . . .	$\log \eta/\eta_0$	0,000	0,175	0,321	0,554	0,934	1,289	1,609	1,912	2,208
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	beob.	0,000	0,393	0,676	1,064	1,509	1,808	2,021	2,189	2,329
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	ber.	0,000	0,410	0,685	1,055	1,506	1,808	2,015	2,190	2,325
i-Propylalkohol $p_\infty = 800$ at . .	$\log \eta/\eta_0$	0,000	0,193	0,343	0,591	0,982	1,318	1,640	1,977	2,311
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	beob.	0,000	0,431	0,725	1,116	1,555	1,829	2,039	2,221	2,374
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	ber.	0,002	0,430	0,725	1,110	1,555	1,820	2,033	2,215	2,370
i-Butylalkohol $p_\infty = 600$ at . .	$\log \eta/\eta_0$	0,000	0,210	0,388	0,696	1,203	1,655	2,075	2,483	2,898
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	beob.	0,000	0,467	0,804	1,251	1,743	2,048	2,268	2,445	2,598
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	ber.	0,000	0,485	0,830	1,245	1,735	2,045	2,265	2,445	2,598
i-Amylalkohol $p_\infty = 700$ at . .	$\log \eta/\eta_0$	0,000	0,209	0,386	0,686	1,185	1,636	2,069	2,505	2,952
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	beob.	0,000	0,465	0,801	1,238	1,729	2,037	2,265	2,453	2,615
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	ber.	0,000	0,480	0,805	1,227	1,727	2,050	2,280	2,455	2,615
n-Amylalkohol $p_\infty = 700$ at . .	$\log \eta/\eta_0$	0,000	0,188	0,341	0,607	1,060	1,448	1,811	2,164	2,495
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	beob.	0,000	0,421	0,721	1,137	1,625	1,919	2,136	2,309	2,450
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	ber.	0,000	0,445	0,742	1,137	1,615	1,923	2,140	2,307	2,455
n-Pentan $p_\infty = 700$ at.	$\log \eta/\eta_0$	0,000	0,181	0,315	0,524	0,847	1,112	1,360	1,615	1,846
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	beob.	0,000	0,406	0,673	1,020	1,421	1,668	1,859	2,024	2,154
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	ber.	0,000	0,403	0,665	1,005	1,418	1,680	1,875	2,030	2,160
n-Hexan $p_\infty = 700$ at	$\log \eta/\eta_0$	0,000	0,184	0,332	0,561	0,914	1,224	1,514	1,803	
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	beob.	0,000	0,412	0,704	1,074	1,489	1,759	1,962	2,132	
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	ber.	0,000	0,403	0,700	1,060	1,490	1,760	1,965	2,125	
n-Oktan $p_\infty = 700$ at	$\log \eta/\eta_0$	0,000	0,196	0,327	0,641	1,088	1,487			
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	beob.	0,000	0,437	0,695	1,182	1,649	1,944			
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	ber.	0,000	0,470	0,770	1,170	1,645	1,945			
i-Pentan $p_\infty = 700$ at	$\log \eta/\eta_0$	0,000	0,202	0,344	0,559	0,894	1,175	1,431	1,687	1,947
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	beob.	0,000	0,450	0,709	1,071	1,469	1,720	1,908	2,066	2,206
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	ber.	0,000	0,422	0,685	1,035	1,455	1,720	1,920	2,070	2,206

Die höchste Steilheit und Schallgeschwindigkeit der angeführten Stoffe hat Glyzerin, die geringsten entsprechenden Werte Äther.

Außer der Steilheit ist auch noch der Binnendruck für den Verlauf der Viskositätsdruckfunktion von Bedeutung. Ist der Binnendruck groß, dann richtet sich die Kurve steil auf. Dies bedeutet jedoch nicht, daß die relative Viskositätsänderung pro Atmosphäre größer ist als bei kleinem Binnendruck. Hierdurch erscheint lediglich der Druckmaßstab enger geteilt, weil die Logarithmen großer Zahlen weniger stark ansteigen als die Logarithmen kleiner Zahlen. Die Gleichung 17 hat zwei Unbekannte, nämlich die Steilheit und den Binnendruck. Die Gleichung hat daher nur bei der kritischen Temperatur eine einfache Lösung, wo dieser Binnendruck null ist. Bei allen übrigen Temperaturen, wo p_∞ einen endlichen Wert hat, ist dieser nur annähernd genau zu bestimmen, und zwar um so genauer, je weiter der Druckbereich ausgedehnt wurde. Bei hohen Drucken ist nämlich der Logarithmus nur wenig abhängig vom genauen Wert der hohen Zahl, so daß man die Steilheit unter Vernachlässigung des Binnendruckes ermitteln kann, nach folgender Gleichung

$$\frac{Ar \cdot \mathrm{sh} \cdot \ln \eta/\eta_0 - Ar \cdot \mathrm{sh} \cdot \ln \eta'/\eta_0}{\ln p - \ln p'} = K, \quad (17a)$$

worin p und p' zwei benachbarte große Drucke und η sowie η' die dazugehörigen Viskositäten sind. Graphisch bedeutet dies, daß man zunächst nur die höheren Drucke und Viskositäten aufträgt und dann einen Abszissenabschnitt erhält, der

Tabelle II (Fortsetzung).

Verbindung	Druck	1	500	1000	2000	4000	6000	8000	10000	12000
		Atmosphären								
Äthylchlorid $p_\infty = 800$ at . . .	$\log \eta/\eta_0$	0,000	0,134	0,242	0,405	0,649	0,837	1,008	1,172	1,323
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	beob.	0,000	0,304	0,532	0,833	1,192	1,411	1,578	1,717	1,833
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	ber.	0,000	0,315	0,535	0,830	1,185	1,415	1,585	1,715	1,835
Äthylbromid $p_\infty = 1100$ at. . .	$\log \eta/\eta_0$	0,000	0,121	0,222	0,387	0,631	0,854	1,043	1,223	1,400
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	beob.	0,000	0,275	0,491	0,802	1,168	1,429	1,609	1,758	1,887
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	ber.	0,000	0,275	0,490	0,785	1,165	1,415	1,605	1,755	1,880
Azeton $p_\infty = 1100$ at	$\log \eta/\eta_0$	0,000	0,135	0,226	0,373	0,605	0,804	0,987	1,160	
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	beob.	0,000	0,306	0,499	0,777	1,134	1,374	1,558	1,708	
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	ber.	0,000	0,270	0,500	0,765	1,135	1,380	1,560	1,705	
Glyzerin $p_\infty = 1300$ at	$\log \eta/\eta_0$	0,000	0,134	0,260	0,497	0,936	1,346	1,741	2,133	
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	beob.	0,000	0,304	0,568	0,980	1,511	1,849	2,097	2,296	
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	ber.	0,000	0,320	0,585	0,980	1,490	1,830	2,080	2,295	
Äthylazetat $p_\infty = 1000$ at . . .	$\log \eta/\eta_0$	0,000	0,142	0,258	0,463	0,818	1,120	1,393	1,686	1,974
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	beob.	0,000	0,321	0,564	0,928	1,390	1,676	1,882	2,066	2,219
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	ber.	0,000	0,340	0,590	0,945	1,390	1,680	1,895	2,065	2,218
n-Butylbromid $p_\infty = 1100$ at. .	$\log \eta/\eta_0$	0,000	0,143	0,269	0,474	0,816	1,115	1,408	1,715	2,018
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	beob.	0,000	0,323	0,586	0,945	1,388	1,671	1,892	2,083	2,241
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	ber.	0,000	0,332	0,580	0,435	1,390	1,685	1,905	2,085	2,240
Schwefelkohlenstoff $p_\infty = 1800$ at	$\log \eta/\eta_0$	0,000	0,090	0,160	0,307	0,509	0,674	0,840	1,010	1,189
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_2$	beob.	0,000	0,206	0,361	0,658	0,998	1,223	1,414	1,580	1,731
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_2$	ber.	0,000	0,420	0,670	0,998	1,365	1,610	1,790	1,935	2,055
Äther $p_\infty = 600$ at	$\log \eta/\eta_0$	0,000	0,189	0,324	0,514	0,792	1,042	1,261	1,469	1,670
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta^0$	beob.	0,000	0,423	0,690	1,005	1,362	1,608	1,786	1,933	2,056
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	ber.	0,000	0,420	0,670	0,998	1,365	1,610	1,790	1,935	2,055
n-Amyläther $p_\infty = 600$ at . . .	$\log \eta/\eta_0$	0,000	0,218	0,401	0,708	1,230	1,685	2,091		
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	beob.	0,000	0,483	0,826	1,265	1,763	2,066	2,277		
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	ber.	0,000	0,520	0,845	1,260	1,740	2,055	2,277		
Metylzyklohexan $p_\infty = 700$ at .	$\log \eta/\eta_0$	0,000	0,220	0,388	0,710	1,274	1,804	2,318		
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	beob.	0,000	0,487	0,804	1,267	1,797	2,132	2,377		
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	ber.	0,000	0,500	0,830	1,265	1,795	2,125	2,375		
Toluol $p_\infty = 1400$ at	$\log \eta/\eta_0$	0,000	0,145	0,274	0,497	0,897	1,285	1,699	2,177	
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	beob.	0,000	0,328	0,595	0,980	1,472	1,804	2,074	2,315	
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	ber.	0,000	0,340	0,590	0,975	1,475	1,830	2,100	2,310	
Quecksilber	$\log \eta/\eta_0$	0,000			0,1588	0,1663	0,1742	0,1825	0,1913	0,2008
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	beob.	0,000			0,0469	0,0935	0,138	0,185	0,232	0,278
$Ar \cdot sh \cdot \ln \eta/\eta_0$	ber.	0,000			0,0470	0,0928	0,139	0,185	0,231	0,278

p_∞ darstellt. Der auf solche Weise ermittelte ungefähre Wert wird dann zu den p-Werten addiert, wodurch sich nur die kleinen $\ln (p + p_\infty)$-Werte verändern, nicht aber die hohen. Die Bestimmung von p_∞ ist dabei um so sicherer, je genauer die Messungen sind und je weiter der Druckbereich ist, in dem die Messungen vorgenommen wurden. Daher eignen sich besonders die Messungen von Bridgemann, die bis zu 12000 at. durchgeführt wurden und wie man annehmen darf, auch recht genau sind. In den Tabellen II werden die meisten dieser Messungen den graphisch nach obiger Gleichung ermittelten Werten gegenübergestellt. Wie daraus hervorgeht, ist die Übereinstimmung befriedigend genau. Für Wasser, das bei 30° noch ein Viskositätsminimum als Funktion des Druckes zeigt, stimmt die Gleichung naturgemäß nicht. Einfacher liegen die Verhältnisse, wenn die Binnendrucke sehr hoch gegen die äußeren Drucke sind, die zur Messung aufgewandt wurden. Dann ist der Wert $(p + p_\infty)/p_\infty$ nur wenig größer als eins. Für kleine x ist aber $\ln x = x - 1$, so daß sich Formel 17 vereinfacht zu folgender Beziehung

$$\eta_p = \eta_0 \cdot e^{sh \cdot K \cdot p/p_\infty}. \qquad (20)$$

Dies ist z. B. der Fall bei Quecksilber, welches eine für den metallischen Zustand charakteristische hohe Zugfestigkeit aufweist. Diese Gleichung hat nur noch eine Unbekannte, nämlich K/p_∞ und ist daher einfach aus zwei Viskositätswerten bei zwei Drucken, die klein sind gegen den Binnendruck, lösbar.

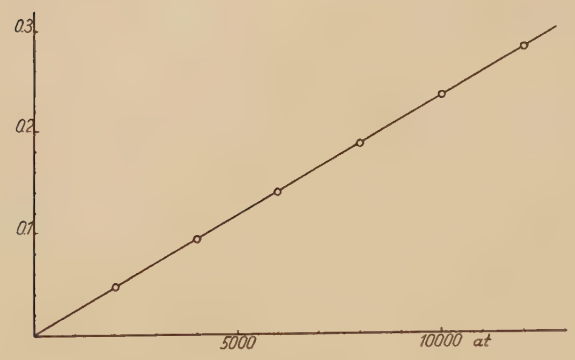


Fig. 5. Ordinate $Ar\,\mathrm{sh}\ln \eta_p/\eta_0$. Abszisse p/p_∞. Quecksilber.

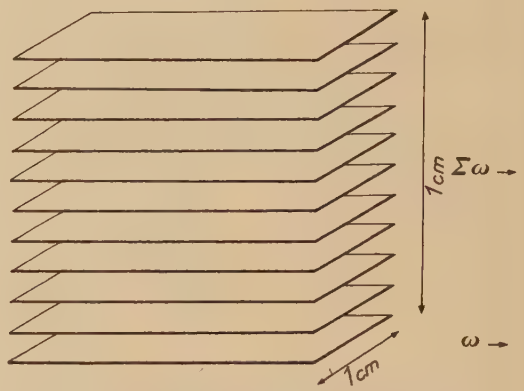


Fig. 6. Veranschaulichung der Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Binnendruck.

Der Binnendruck ist eine aus verschiedenen Gründen interessante Zustandsgröße. Er stellt die Zerreißfestigkeit der Flüssigkeit dar und sollte ebenso wie die Oberflächenspannung nach einer Abreißmethode direkt bestimmbar sein. Da aber Flüssigkeiten kaum einen negativen Druck ertragen können, ohne daß sich in ihrem Inneren Dampfblasen bilden, die die Festigkeit verringern, ist eine direkte Bestimmung zur Zeit noch nicht praktisch durchführbar. Als Zerreißfestigkeit der kompakten Flüssigkeit ist der Binnendruck aber gleich der Summe der Zerreißfestigkeit sämtlicher Flüssigkeitsschichten pro cm². Da die Zerreißfestigkeit einer Flüssigkeitsschicht an der Oberfläche gleich der Oberflächenspannung ist, so müßte der Binnendruck gleich der Summe aller Oberflächenspannungen sein, wenn die Lagerung der Moleküle in der kompakten Flüssigkeit die gleiche wäre wie in der Oberflächenschicht. Letzteres ist nur bei kugelsymmetrischen Molekülen der Fall. Bei diesen Molekülen müßte das Verhältnis aus Oberflächenspannung, durch Binnendruck gleich dem Molekülradius sein (da die Oberflächenspannung die Dimension Dynen/cm, der Binnendruck aber Dynen/cm² hat). Berechnet man daher den Molekülradius r nach der Formel

$$r = \omega/p_\infty \qquad (21)$$

und einmal aus der Molekularrefraktion, die das von den Molekülen selbst eingenommene Volumen darstellt, nach der explizierten Formel

$$r = \sqrt[3]{\frac{M_D \cdot m \cdot 3}{4\,\pi}}, \qquad (22)$$

worin m Masse des Wasserstoffatomes bedeutet, so erhält man in der Tat gute Übereinstimmung bei kugelsymmetrischen Molekülen.

Tabelle III.

Stoff	Oberfläch.-spann. dyn/cm	Binnendruck at	Molrefraktion ccm	$r_{mech.}$ Å	$r_{opt.}$ Å
Methylalkohol .	21,69	1400	8,23	1,58	1,49
Äthylalkohol .	20,2	1200	12,78	1,71	1,70
n-Propylalkohol	21,29	900	17,52	2,41	1,91
n-Butylalkohol	22,14	800	22,14	2,82	2,06
i-Propylalkohol	19,17	800	17,54	2,44	1,91
i-Butylalkohol .	20,36	600	22,21	3,46	2,07
i-Amylalkohol .	21,54	700	26,74	3,18	2,19
n-Amylalkohol	24,72	700	26,74	3,60	2,19
n-Hexan . . .	18,54	700	29,88	2,65	2,28
n-Oktan . . .	18,56	700	39,16	2,70	2,37
Azeton	21,1	1100	16,15	1,95	1,86
Glyzerin . . .	62,08	1300	17,63	4,87	1,91
Äthylazetat . .	21,2	1000	22,21	2,16	2,07
Schwefelkohlenstoff	33,58	1800	21,36	1,90	2,04
Äther	15,27	600	22,32	2,59	2,07
Toluol	26,73	1400	31,06	1,95	2,30

Bei polaren langgestreckten Molekülen ist der aus den strukturmechanischen Daten errechnete Molekülradius größer als derjenige, welcher sich aus den optischen Daten ergibt. Dies liegt daran, daß die aus der Oberflächenspannung und dem Binnendruck erhaltene Moleküldimension eigentlich die Dicke einer in obengenannten Fällen orientierten Oberflächenschicht darstellt. Dies ist aber die Länge des ausgereckten Moleküles, während die sich aus der Molrefraktion ergebende Moleküldimension den Radius des durch die kinetischen Wärmebewegungen desorientierten Moleküles darstellt. Freilich ist hierbei auch zu berücksichtigen, daß verschiedene Molekülgruppen auch verschiedene Gruppenkohäsionen zeigen, so daß die Kohäsion einer orientierten Grenzphase von der der desorientierten kompakten Masse abweicht. Dies ist der Grund, weshalb

eine genauere Übereinstimmung nur bei den kuglesymmetrischen oder apolaren Molekülen zu erhalten ist. Kleinere Abweichungen sind hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß die Binnendrucke auf- oder abgerundete Zahlen von ± 17 Proz. Genauigkeit darstellen. Was aber die Zahlen mit Sicherheit zeigen, ist, daß die Oberflächenspannung von den gleichen Kräften, nämlich der Kohäsion, verursacht wird als der Binnendruck. Ferner ist zu entnehmen, daß die Moleküle in der Oberfläche in dichtester Packung angeordnet sind, da die aus ihnen errechneten Molekülдimensionen mit denen aus der Molrefraktion errechneten übereinstimmen. Dies ist nicht erstaunlich, da auch die Binnendrucke nach Gleichung 17 nur für Messungen bei beliebig hohen Drucken mit beliebiger Genauigkeit ermittelt werden können. Dies bedeutet, daß sie aus Werten abgeleitet sind, die sich auf die nicht mehr kompressible Flüssigkeit beziehen. Es ist daher auch nicht richtig, wenn man in der Formel von Eötvös, Ramsay, Shields und Katayama

$$\omega\,(M/\varrho)^{2/3} = k \cdot (T_0 - T) \qquad (23)$$

die Dichte der kompakten Flüssigkeit einsetzt, denn dies ist wohl einer der Hauptgründe, weshalb k nicht eine Universalkonstante für alle Flüssigkeiten ist. Die Identität der Kräfte, die Binnendruck und Oberflächenspannung verursachen, berechtigt uns zu der Annahme, daß auch für den Binnendruck eine Beziehung von der Form der Eötvös'schen Formel gilt

$$p_\infty \cdot M_D = R(T_0 - T), \qquad (24)$$

worin R eine Konstante ist, deren Wert sich, wie die folgende Tabelle zeigt, größenordnungsmäßig gleich der Gaskonstante erweist, wenn man statt des Molvolumens das wirkliche Molvolumen, d. i. die Molrefraktion M_D einsetzt.

Nimmt man das Mittel aus allen diesen Werten mit Ausnahme derjenigen fürToluol und Schwefelkohlenstoff, so erhält man 80 ccm · at/Grad und Mol gegenüber 82,03, dem Wert der Gaskonstanten.

Zieht man zunächst in Betracht, daß die Werte für den Binnendruck auf- bzw. abgerundet sind und die kritischen Temperaturen je nach den Autoren bis zu 17° C schwanken, so darf man Abweichungen bis zu 10 Proz. nicht als prinzipiell ansehen. Darüber hinaus begegnet man aber Abweichungen, die nicht mehr auf Versuchsfehler zurückgeführt werden können und daher zu einer Revision der Beziehungen 24. und 23. nötigen. Zu dem Zwecke denken wir uns eine kleine Flüssigkeitsmenge dm auf zwei verschiedenen Wegen zu einer kompakten Flüssigkeitsmenge

Tabelle IV.

Stoff	Binnendruck at	Molrefraktion n/D ccm	krit. Temp. ° C	Konstante ccm·at/Mol·c
Methylalkohol .	1400	8,23	232,8	56,8
Äthylalkohol. .	1200	12,78	234,3	75,1
n-Propylalkohol	900	17,52	254,2	70,4
n-Butylalkohol	800	22,14	270,5	73,7
i-Propylalkohol	800	17,54	234,6	68,6
i-Butylalkohol.	600	22,21	265,0	56,5
i-Amylalkohol .	700	26,74	306,6	67,7
n-Amylalkohol	700	26,7	348,0	58,8
n-Pentan . . .	700	25,33	197,0	106,2
n-Hexan . . .	700	29,88	250,3	95,0
n-Oktan . . .	700	39,16	296,3	102,8
i-Pentan . . .	700	25,3	194,8	107,5
Äthylchlorid. .	800	11,69	182,9	61,2
Äthylbromid. .	1100	19,11	102,2	102,2
Azeton	1100	16,15	237,5	85,6
Äthylazetat . .	1000	22,21	256,5	97,7
Schwefelkohlenstoff	1800	21,36	279,6	154,5
Äther	600	20,32	197,0	73,1
Toluol	1400	31,06	320,8	146,8

transportiert. Einmal verbinden wir sie mit einer engen Kapillare mit der zusammenhängenden Flüssigkeitsmenge, das anderemal durch Destillation, bei konstanter Temperatur. Das Tröpfchen besitze die Dichte ϱ und das Volumen $4\pi r^3/3$, dann ist eine Masse $4\pi r^3 \cdot \varrho/3$. Wächst der Radius um dr, so wächst die Masse um $dm = 4\pi r^2\,dr$, wenn die Oberfläche des Tropfens $4\pi r^2$ beträgt. Die Oberflächenvergrößerung ist dann

$$d_0 = 8\pi r \cdot dr = \frac{2 \cdot dm}{r\varrho}. \qquad (25)$$

Hierbei leistet die Oberflächenspannung die Arbeit

$$dA = \omega\, d_0 = \frac{2\,\omega\, dm}{r\varrho}. \qquad (26)$$

Beträgt nun die Masse dm ein bestimmtes Vielfaches eines Moleküles oder einen bestimmten Bruchteil eines Mols, dann ist die Arbeit, die nötig ist, um diese wieder zu verdampfen gleich

$$dA = \frac{dm}{M} \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{(p + dp)}{p} \qquad (27)$$

der molekularen Verdampfungswärme bzw. einem bestimmten Bruchteil derselben. Da die Arbeitsbeträge von 26. und 27. gleich sein müssen, folgt daraus die Thomson'sche Formel für die Dampfdruckerhöhung kleiner Tröpfchen.

$$\ln \frac{(p + dp)}{p} = \frac{2\,\omega\, M}{r\varrho\, RT}. \qquad (28)$$

Solch eine Gleichung gilt nun für jede beliebige Temperatur, z. B. auch für die Tem-

peratur T'. Subtrahiert man zwei solcher Gleichungen voneinander, so erhält man

$$R \cdot T' \ln \frac{(p'+dp)}{p'} - R \cdot T \ln \frac{(p+dp)}{p} = \frac{2 \cdot M}{r} \cdot \left(\frac{\omega}{\varrho} - \frac{\omega'}{\varrho'}\right)$$

für $p_r = p + dp$ wird

$$RT' \ln p_r'/p' - RT \cdot \ln p_r/p = \frac{2 \cdot M}{r} \left(\frac{\omega}{\varrho} - \frac{\omega'}{\varrho'}\right). \quad (29)$$

Bei fortgesetzter Verringerung des Tropfenradius kommt man einmal zu einer Größe, wo dem Tropfen nicht mehr die Form einer Kugel gegeben werden kann, ohne die Form der Moleküle und damit ihre Konstitution zu verändern. Daher ist dort auch die Verringerung der Oberflächenspannung mit der Temperatur $d\omega/dT$, wie sie sich aus obiger Gleichung unter der Voraussetzung $dp'/p' = dp/p$ ergibt, nicht mehr konstant, sondern p_r/p ist um irgendeinen Faktor k verschieden von p_r'/p', der insbesondere von der Molekülgröße bzw. der Assoziation abhängt. Berücksichtigt man dieses, so wird aus 29.

$$RT' \cdot \ln p_r'/p' - RT \,(\ln p_r'/p' - \ln k) = 2 \cdot M \left(\frac{\omega}{\varrho} - \frac{\omega'}{\varrho'}\right).$$

Setzt man für T' die kritische Temperatur, so wird daselbst die Oberflächenspannung gleich Null. Setzt man ferner für $T \cdot \ln k$ den jedenfalls kleinen Wert t, so wird

$$R \cdot \ln pr'/p \,(T_k - T - t) = \frac{2 \cdot M \omega}{r \varrho}; \quad (30)$$

vergleicht man diese Formel mit der von Eötvös, Ramsay, Shields und Katayama, so unterscheidet sich diese dadurch, daß an Stelle $(M/\varrho)^{2/3} = M/r\varrho$ steht, d. h. nicht eine aus der Kugel- oder Würfelform abgeleitete Flächengröße, sondern eine der besonderen Form der Moleküle Rechnung tragende Flächengröße. Ferner ist die kritische Temperatur mit einer Korrektur versehen, wie sie sich auch bei den empirischen Formeln für nötig erwiesen hat. Bekanntlich geht die Flüssigkeit vor Erreichung des kritischen Punktes durch das Gebiet der sog. kritischen Trübung, einen Zustand, in dem die Flüssigkeit offenbar so feine Tröpfchen bildet wie die Nebel, d. h. typisch kolloide Gebilde, um erst hiernach in den molekular-dispersen Dampfzustand überzugehen. Während das, was wir als Eötvös'sche Konstante ansehen, in Wirklichkeit der Größe k entspricht

$$\frac{R \cdot \ln p_r/p}{2} = K.$$

Mit anderen Worten, die Eötvö'sche Konstante ergibt hauptsächlich darum nicht stets den gleichen Wert, weil der Dampfdruck des kleinsten kugelförmigen Tröpfchens nicht stets das gleiche Vielfache des Sättigungsdruckes ist, oder daß die relative Dampfdruckerhöhung kleiner Tröpfchen keine Konstante ist. Die gleiche Beziehung ließe sich auch für den Binnendruck ableiten, was zu dem gleichen Ergebnis führt, als wenn man in 30. Gleichung 21. substituiert.

$$(T_0 - T)\, R \cdot \ln p_r'/p' = \frac{M \cdot p_\infty}{\varrho}, \quad (31)$$

worin T_0 die um die Größe t korrigierte kritische Temperatur bedeutet. Man kann die Größe $R \cdot ln\, p_r'/p'$ in einer einzigen Konstante zusammenfassen, R', und erhält dann

$$R'(T_0 - T) = \frac{M \cdot p_\infty}{\varrho}, \quad (32)$$

worin jetzt R' eine von der Gaskonstante und T_0' eine von der kritischen Temperatur nicht sehr verschiedene Größe bedeuten. Diese Gleichung kann man als die Zustandsgleichung der Flüssigkeiten bezeichnen. Damit ist auch das Problem der viskosimetrischen Molekulargewichtsbestimmung prinzipiell der Lösung nähergerückt. Wenn auf diesem Wege eine nur angenäherte Molekulargewichtsbestimmung ermöglicht wird, so liegt dies daran, daß die Gleichung in Wirklichkeit nicht ein Molgewicht, sondern nur ein Molvolumen M/ϱ liefert. Im Gaszustande, wo die Moleküle durch weite freie Räume getrennt sind, ist eine Abgrenzung des Molekularraumes leicht möglich. Im flüssigen Zustande aber, wo zwischen den Molekülen nur der Schwingungsraum liegt, greifen die Molekularkräfte wesentlich stärker ineinander und sind je nach der Feinstruktur von Molekül zu Molekül verschieden, so daß eine scharfe Abgrenzung nicht möglich ist. Sie wird unmöglich dort, wo die Molekularkohäsion $M \cdot p_\infty$ die Größe einer Valenz erreicht. Dort ist es sogar denkbar, daß beim Zerreißversuch das Molekül zerreißt und nicht etwa zwei Moleküle voneinander getrennt werden. Nur so ist es zu erklären, daß man hochpolymere Naturstoffe durch kolloide Mahlung abbauen kann. Mit anderen Worten, der Molekülbegriff ist eben nur im Gaszustand oder in verdünnter Lösung genügend scharf definiert. Aus diesem Grunde wird man auch bei der Molekulargewichtsbestimmung aus Viskositätsmessungen wieder auf verdünnte Lösungen zurückgreifen. Dort darf man annehmen, daß die Moleküle sich gegenseitig nicht mehr beeinflussen, so daß R' nur noch von der Natur des Lösungsmittels abhängt. Hat man diese einmal bestimmt, dann kann die Gleichung32 gelöst werden, indem man die Binnendrucke bei zwei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Man erhält dann ein mittleres Molekulargewicht

der Lösung, welches nach bekannter Formel zum Molekulargewicht des gelösten Stoffes führt

$$1/M' = c/M + (1 - c)/m, \qquad (33)$$

worin M Molgewicht des gelösten Stoffes, M' das der Lösung und m das des Lösemittels bedeuten. Es leuchtet ein, daß ein solcher Aufwand zur Ermittlung des Molekulargewichtes sich nur bei lyophilen Kolloiden lohnen wird, wo die osmotischen Methoden wegen der starken Solvatation prinzipiell versagen. Man sieht aber auch, daß die Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Viskosität nicht so einfach ist, wie das vielfach angenommen wird. Dies liegt daran, daß die Viskosität im Gegensatze zum Dampfdruck nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom Außendruck abhängt. Außerdem ist die Viskosität eine Vektorgröße, die im Gegensatze zum Dampfdruck, der eine Skalargröße ist, auch noch von der Schubspannung abhängt, was bei der Viskositätsmessung gerade bei lyophilen Kolloiden noch besonders berücksichtigt werden muß. Die Molekulargewichtsbestimmung vereinfacht sich dort, wo innerhalb einer homologen Reihe der Binnendruck sich nur wenig oder überhaupt nicht ändert. Daselbst ist die Viskosität nur von der kritischen Viskosität selbst und der Temperaturteilheit abhängig, was insbesondere bei Kohlenwasserstoffen zutrifft und für die Praxis einige Bedeutung hat. Man kann sich dies leicht vergegenwärtigen, wenn man sich Formel 1 und 2 nochmals näher betrachtet. Darin ist K proportional der Größe $\Delta y^2/\alpha\tau$, die man auch noch wie folgt schreiben kann

$$\Delta y^2/\alpha\tau = \frac{M}{\Delta y\, \varrho\, \alpha\, \tau}. \qquad (34)$$

Man sieht sofort, daß sich die Teilheit K zerlegen läßt in das Molekulargewicht und einen zweiten Dividenden, $^1/\Delta y\, \varrho\, \alpha\, \tau$, dessen Dimension ebenfalls eine Masse ist und nur noch von der Konstitution abhängt und für eine homologe Reihe konstant ist. Letzteres darum, weil die kritische Viskosität aller Substanzen gleich ist.

Damit ist ein wichtiges Kapitel der viskosimetrischen Konstitutionsforschung einer grundsätzlichen Lösung näher gebracht. Die nächste Aufgabe wird es sein, Beziehungen zwischen der Feinstruktur und den mechanischen Eigenschaften wie Scherelastizität, Streckgrenze und Relaxationsdauer herauszuarbeiten, die nicht nur für den Aggregatzustand der Materie von theoretischer Bedeutung sind, sondern auch die wichtigen praktischen Begriffe, Plastizität, Sprödigkeit, Duktilität usw. einer exakten Definition zugänglich machen.

Zusammenfassung.

Durch Substitution der Zeitkoordinate in der klassischen Maxwell'schen Spannungsgleichung durch entsprechende Größen aus der Ultraakustik, gelangt man zu einer Beziehung zwischen Viskosität und Druck. Diese Beziehung wird an Messungen von Bridgemann geprüft und bestätigt gefunden. Aus dieser Gesetzmäßigkeit läßt sich ein für jede Flüssigkeit charakteristischer Binnendruck ableiten, der die Zerreißfestigkeit der Flüssigkeit darstellt und ein bestimmtes Vielfaches der Oberflächenspannung beträgt. Er folgt daher auch einem formal der Eötvös'schen Beziehung ähnlichen Gesetz, welches man als die Zustandsgleichung der Flüssigkeiten bezeichnen kann und sich aus der Thomson'schen Beziehung über die Dampfdruckerhöhung stark gekrümmter Oberflächen theoretisch begründen läßt. Da diese Zustandsgleichung auch das Molekulargewicht enthält, kann man aus Viskositätstemperatur und Viskositätsdruckkurve grundsätzlich das Molgewicht bestimmen.

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Sofia (Bulgarien) (Direktor: Prof. Dr. D. Balarew).

Der disperse Bau der festen Realkristallsysteme und seine thermodynamische Begründung, III.

Von D. Balarew (Sofia, Bulgarien). (Eingegangen am 6. Juni 1940)

Falls der Bau im weiteren Sinne des Wortes der Realkristallsysteme als Verwachsungskonglomerate umkehrbar bei Erhöhung und Erniedrigung der Temperatur sein würde[1]), so müßte auch die Adsorptionsfähigkeit der höher und niedriger erhitzten Kristallsysteme z. B. gegenüber Farbstoffen unter konstanten übrigen Bedingungen umkehrbar sein.

Entsprechende Versuche wurden mit CaF_2 (aus $Ca(NO_3)_2$ und NH_4F gefällt, durch ein Membranfilter abfiltriert und ausgewaschen), $CaCO_3$-Kahlbaum und $BaCO_3$-Kahlbaum (eine Woche lang unter Wasser und CO_2 geschüttelt) ausgeführt.

Jeder Versuch wurde mit 15 g Pulver ausgeführt. Nach der ersten Erhitzung der ganzen Menge der Pulver wurden 5 g von ihm abgetrennt

[1]) D. Balarew, Kolloid-Z. 88, 161, 268 (1939).

und die übriggebliebenen 10 g weiter bei der zweiten Temperatur ein bestimmte Zeit lang erhitzt. Jetzt wurde die Masse in zwei Teile geteilt und die letzten 5 g wieder bei der ersten Temperatur erhitzt. Von diesen drei höher und niedriger erhitzten Pulvern wurden Teile zur Feststellung ihrer Anfärbungsfähigkeit gegenüber verschiedenen Farben benutzt.

Vorläufige Versuche haben gezeigt, daß die hier untersuchten Pulver sich verhältnismäßig gut durch Kongorot, Tropäolin 000 und Hämatoxylin färben. Die Farbe der Pulver wurde 24 Stunden nach dem Zusammenbringen der wässerigen Farbstofflösungen beobachtet.

Alle Erhitzungen der $CaCO_3$- und $BaCO_3$-Pulver wurden in einer CO_2-Atmosphäre ausgeführt. Alle $CaCO_3$- und $BaCO_3$-Pulver, unerhitzte wie erhitzte, zeigen gegen nasses Lackmuspapier neutrale Reaktion.

Die Temperatur des elektrischen Ofens schwankte um $\pm 0{,}5^0$.

In den Figuren 1—5 sind Beispiele einiger der Ergebnisse der nach der obenbeschriebenen Methodik ausgeführten Versuche graphisch dargestellt. Es sind in den Figuren angegeben: die Temperatur und Dauer der Erhitzung der drei Teile eines jeden Pulvers und die Intensität der Färbung derselben.

Aus den Fig. 1—5 sieht man, daß die Färbungsfähigkeit der schrittweise bei höherer und niedrigerer Temperatur erhitzten Kristallpulver umkehrbar ineinander übergeht — ein Beweis,

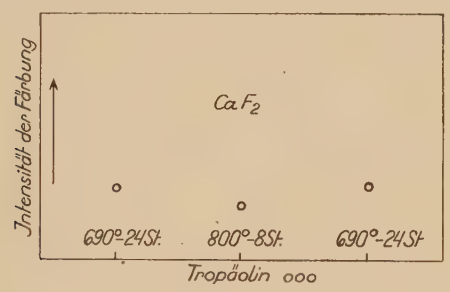


Fig. 1

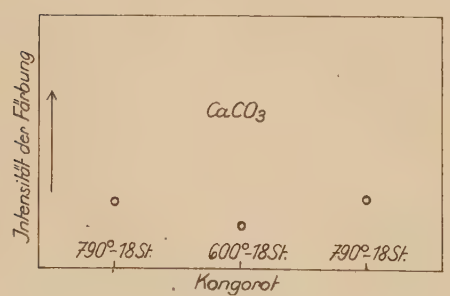


Fig. 2

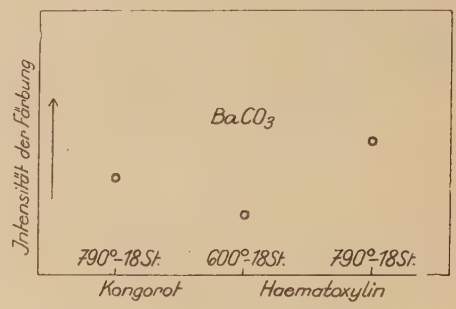


Fig. 3

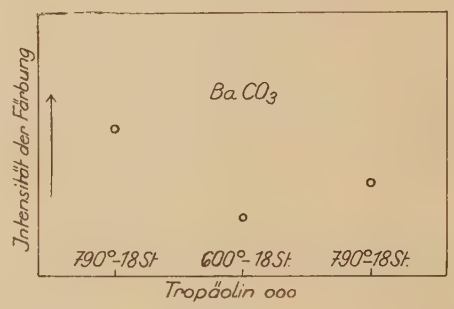


Fig. 4

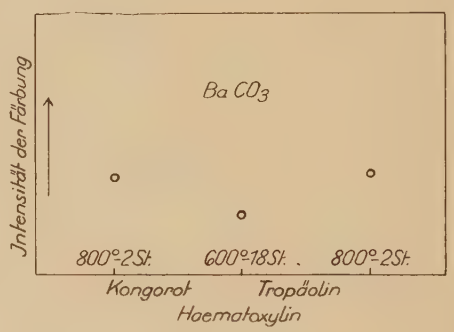


Fig. 5

daß die Veränderungen im Bau der Realkristallsysteme als Verwachsungskonglomerate auch umkehrbar sind.

Wie schon früher gesagt[2]), fangen die Veränderungen im Bau eines Realkristallsystems von den in der Oberfläche liegenden Bestandteilen des Systems an. Falls die Dauer des Erhitzens nicht zu lang ist, kann man die verschieden hoch erhitzten Pulver eines Salzes als Systeme betrachten, in welchem praktisch keine Veränderung in den Dimensionen der Elementarkriställchen stattgefunden hat. Dies gilt nämlich für die Kristallpulver, auf welche sich die Ergebnisse der obenbeschriebenen Versuche beziehen. Falls man aber ein Kristallpulver längere Zeit erhitzt, so könnten in ihm meßbare Veränderungen in den Dimen-

[2]) D. Balarew, Kolloid-Beih. **51**, 123 (1940).

sionen der Elementarkriställchen stattfinden, und es kann im Zusammenhang damit die Umkehrbarkeit der Färbungsfähigkeit verschwinden. Tatsächlich beobachtet man, falls man z. B. CaF_2 3 Tage lang bei 600°, einen Tag lang bei 800° und dann fünf Tage lang wieder bei 600° erhitzt, keine Umkehrung (siehe Fig. 1), sondern eine ununterbrochene Steigerung der Färbefähigkeit, wie das in Fig. 6 graphisch dargestellt ist.

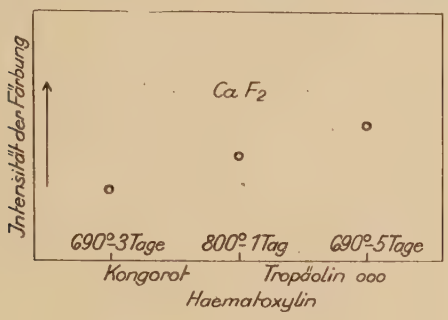


Fig. 6

Im letzteren Falle findet beim zweiten und dritten Erhitzen am ersten Tag eine Umkehrung im Bau der Verwachsungskonglomerate entsprechend der Temperatur 690 und 800° statt. Aber bei längerem Erhitzen treten dementsprechend bedeutende Veränderungen in den Dimensionen der Elementarkriställchen und im Zusammenhang damit in dem allgemeinen Bau des Verwachsungskonglomerats auf. Gleichzeitig verschwindet die Umkehrbarkeit der Adsorptionsfähigkeit dieser Pulver.

Bei den Versuchen mit CaF_2, deren Ergebnisse in Fig. 1 dargestellt sind, sinkt die Intensität der Färbung bei Erhöhung der Temperatur von 690 bis 800°, während bei den Versuchen, deren Ergebnisse in Fig. 2 bis 5, 7 und 8 dargestellt sind, die Adsorptionsfähigkeit der $CaCO_3$- und $BaCO_3$-Pulver bei Erniedrigung der Temperatur von 790 bzw. 800 bis 600° abfällt. Dieses verschiedene Verhalten des CaF_2-Pulvers einerseits, der $CaCO_3$- und $BaCO_3$-Kristallpulvers anderseits, wie auch die Änderung der Färbungsfähigkeit für ein und dasselbe Kristallpulver gegenüber verschiedenen Farbstoffen (vgl. Fig. 3 und 4, 7 und 8), ist von dem hier vertretenen Standpunkt aus über den zusammengesetzten Bau der Realkristallsysteme verständlich.

Man beobachtet noch folgendes:

Falls man die Präparate von $CaCO_3$ und $BaCO_3$ gleichzeitig in demselben elektrischen Ofen in zwei Porzellanröhren kurze Zeit erhitzt, so finden in dem $BaCO_3$-Präparat solche Veränderungen statt, die eine einwandfrei meßbare Veränderung der Färbungsfähigkeit des Pulvers verursachen (siehe Fig. 5), während das verschieden hoch erhitzte $CaCO_3$-Präparat dabei die gleiche Färbefähigkeit gegenüber den entsprechenden Farbstoffen beibehält. Falls man das $CaCO_3$-Präparat aber eine längere Zeit erhitzt, so beobachtet man auch in diesem Falle die Umkehrbarkeit der Adsorptionsfähigkeit der verschieden erhitzten Teile des Pulvers (siehe Fig. 2, 7 und 8, in welchen die letzten Ergebnisse der 4 aufeinanderfolgenden Erhitzungen graphisch dargestellt sind).

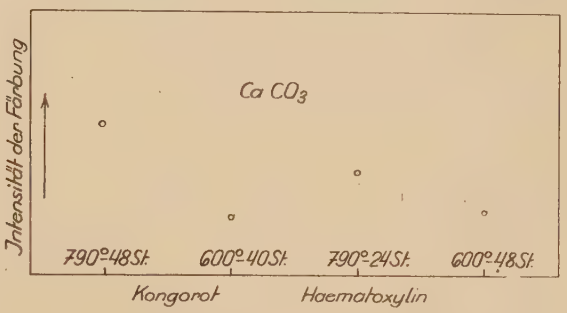


Fig. 7

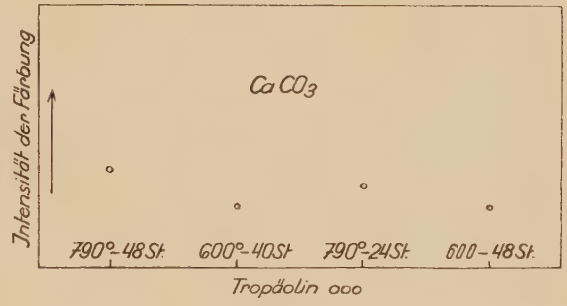


Fig. 8

Dieser Unterschied in dem Verhalten der $CaCO_3$- und $BaCO_3$-Präparate ist von dem hier vertretenen Standpunkte aus auch zu erwarten. Die Peptisierung der $CaCO_3$- und $BaCO_3$-Präparate beim Schütteln mit Wasser führt zur Annahme, daß die Teilchen des $CaCO_3$-Präparats größer und stabiler als Verwachsungskonglomerate als die des $BaCO_3$ sind. Das erstere System ist also näher dem „letzten" Gleichgewichtszustande als das zweite; darum muß man das erste System länger und höher erhitzen, damit die umkehrbare Veränderung beobachtet wird.

Es wurde also nach vier ganz verschiedenen Methoden experimentell bestätigt, daß die Veränderungen in einem Realkristallsystem, das bei verschiedenen Temperaturen erhitzt wird, umkehrbar sind, nämlich:

1. durch die Erhöhung und Erniedrigung der Dissoziationstemperatur bei höher und niedriger erhitzten $CaCO_3$-Pulvern;

2. durch die umkehrbare Erhöhung und Erniedrigung entsprechender Teile der Emaniervermögens-Kurve und die umkehrbare Veränderung auch der allgemeinen Form des Ganges der letzteren von durch ThX verunreinigten $CaCO_3$- und drei verschiedenen $BaCO_3$-Präparaten;

3. durch die umkehrbare Veränderung des Energiegehaltes der höher und niedriger erhitzten KCl- und KBr-Kristallpulver und

4. durch die umkehrbare Veränderung der Adsorptionsfähigkeit von verschieden hoch erhitzten CaF_2-, $CaCO_3$- und $BaCO_3$-Präparaten.

Die Tatsache, daß die Veränderungen in dem Verhalten bzw. in dem Energiegehalte eines Realkristallsystems umkehrbar sind bzw. sich umkehrbar verändern unter Erhaltung des Verwachsungskonglomeratenbaus des Systems, zeigt, daß die Temperaturveränderung hier nicht nur die Geschwindigkeit der entsprechenden Prozesse verändert, sondern den Gleichgewichtszustand verschiebt. Da die Umkehrbarkeit der erste sichere Beweis für die Gleichgewichtsnatur eines Prozesses ist, so muß tatsächlich unter bestimmten Bedingungen ein einziges Verwachsungskonglomerat existieren, das im Gleichgewicht mit seiner Umgebung steht und das ein Minimum freier Energie enthält. Jedes Verwachsungskonglomerat, das verschieden von diesem Gleichgewichts-Verwachsungskonglomerat ist, ist reicher an freier Energie und muß metastabil sein.

Die Ergebnisse zeigen also, daß thermodynamisch der Kristall nach Blöckchen unstetig, durch Aneinanderfügen von Blöckchen unter Entstehung von definierten Verwachsungskonglomeraten wachsen muß, und daß die Ergebnisse aller Berechnungen auf Grund der Kossel'schen Theorie — die von einem ideal gebauten, stabilen Makrokristall ausgeht — streng genommen nichts mit dem Problem des realen Wachsens und Baues der Kristalle gemeinsam hat.

* * *

In letzter Zeit konnte N. Kolarow[3]) in einwandfreier Weise neue Ergebnisse beibringen, die zeigen, daß die Kurve: Dimension der Kriställchen-Dampfspannung ein Minimum besitzt, bei welchem die freie Energie des Systems: Kristall-Dampf, d. h. Kristall-Umgebung ebenfalls minimal sein muß. Es wurden also neue Gründe beigebracht für den Schluß, daß der disperse Bau der festen Systeme thermodynamische Gründe hat.

Zusammenfassung.

Es wurde durch Verfolgung der Färbungsfähigkeit der hoch und niedriger erhitzten Salzkristallsysteme festgestellt, daß dabei der Bau dieser Systeme als Verwachsungskonglomerate umkehrbar ineinander übergeht und also im Falle einer Temperaturveränderung den Gleichgewichtszustand des Kristallsystems verschiebt.

[3]) N. Kolarow, Kolloid-Z. **90**, 294 (1940).

Über Strömungsdoppelbrechung und -doppelbeugung von Herapathit-Suspensionen.

Von Hans H. Pfeiffer (Bremen). (Eingegangen am 12. Juli 1940)

Für die submikroskopische (leptonische) Analyse experimentell dargestellter Zytoplasma-Filme, über die später noch zu berichten sein wird, scheinen aus informatorischen Gründen Modellversuche mit einer Kolloidsuspension wichtig, deren optisch anisotrope Teilchen platten- oder scheibenförmig gebaut sind und in einer Strömungskammer zum Fließen gebracht werden. Diese Versuche sind um so mehr erwünscht, als über die Strömungsdoppelbrechung von Suspensionen mit scheibenförmigen Teilchen wenig bekannt ist[1]) und Messungen der Doppelbeugung an solchen Objekten wohl überhaupt noch nicht vorgenommen worden sind[2]). Wegen seiner Verwendung in Polaroidplatten und Bernotaren[3]), wodurch später wohl noch

[1]) Trotz der bekannten Versuche mit einem Graphit- und mit einem gealterten $Fe(OH)_3$-Sol, bei denen den plattenförmigen Teilchen stäbchenförmige und evtl. kugelige beigemischt waren, durch H. Diesselhorst und H. Freundlich, Physik. Z. **17**, 117, 124 f. (1916).

[2]) G. Boehm, Hdb. biol. Arbeitsmeth. (II) **3**, 3939, 3955 und 3979 (Berlin und Wien 1939).

[3]) M. Haase, Zeiss-Nachr. **2**, 55, 64 (1936); Z. techn. Physik **18**, 69 (1937). — W. Loos, Zeiss-Nachr. **3**, 59 (1939).

eine andere Versuchsanordnung möglich werden wird (siehe unten), ist als Versuchssubstanz ein Perjodit des Chininsulfats (Herapathit) gewählt worden, das Herapath[4]) durch Fällung heißer Chininbisulfatlösung in Essigsäure mit alkoholischer Jodlösung dargestellt, Jørgensen[5]) eingehend chemisch untersucht und Zimmern[6]) nach einer verbesserten Methode erhalten hat. Ein geeignetes Verfahren zur Darstellung einer Herapathitsuspension hat Hatschek[7]) gegeben.

Er empfiehlt, auf 4 g feingepulvertes Chininsulfat die Mischung aus 5 ccm 20 proz. Jodlösung in Alkohol und 3 ccm Eisessig zu gießen und energisch umzurühren, bis an der Oberfläche ein schwacher bronzegrüner Schimmer auftritt; dann werden 4 bis 5 nicht zu große Tropfen des Gemisches in das tags zuvor bereitete, durch Glaswolle filtrierte Sol aus 1,5 g Zelluloseazetat in 100 ccm Eisessig gebracht und kräftig geschüttelt.

Für die Untersuchungen auf Strömungsdoppelbrechung hat eine Strömungsküvette mit rechteckigem Querschnitt vor andern Fließkapillaren und vor dem Rotationsapparat den Vorteil, daß in ihr parallel zur Breitseite geordnete plattenförmige Teilchen eine unterschiedliche Anisotropie zeigen können, je nachdem man das polarisierte Licht durch die breite oder die schmale Seitenwand der Kammer hindurchtreten läßt[8]). Der Nachteil etwas größeren Verbrauches von Untersuchungsflüssigkeit kann im vorliegenden Falle hingenommen werden. Als brauchbar erwiesen hat sich die Vorrichtung von Diesselhorst und Freundlich[9]).

Bei dieser wird auf eine mit einer 8 mm langen und 0,7 mm tiefen Rinne versehenen Spiegelglasplatte eine zweite geschliffene Glasplatte gebracht und werden beide durch einen Gummiring zusammengehalten (Fig. 1). Durch die Untersuchungsflüssigkeit wird bereits eine ausreichende Abdichtung besorgt. Die wahlweise Beobachtung durch die breite oder die schmale Kammerwandung ist leicht durch Drehen der

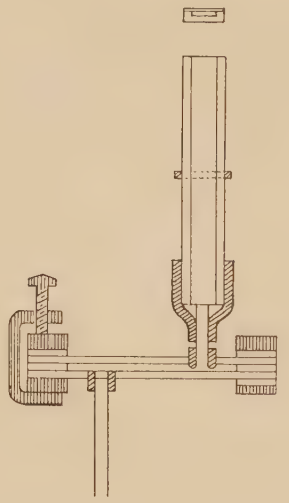


Fig. 1.
Die Durchflußkammer mit rechteckigem Querschnitt nach H. Diesselhorst und H. Freundlich.

ganzen Anordnung um den in Fig. 1 angedeuteten Gummischlauch möglich. Das Licht wird durch einen Nicol horizontal auf eine Blende geschickt, welche durch eine Linse vor dem Durchströmungsbehälter in diesem abgebildet wird. Hinter der Kammer befindet sich der analysierende Nicol in gekreuzter Stellung zu dem polarisierenden. Da bei der Schichtdicke der Kammer und der Konzentration der Herapathitsuspension fast stets Aufhellung oder Verdunkelung ausreichend erkennbar sind, braucht im allgemeinen nicht jederseits der Durchströmungskammer je ein Spiegel angebracht zu werden, durch die das Licht mehrfach den Weg durch die fließende Suspension nehmen muß.

Der rechteckige Querschnitt der Durchströmungskammer ermöglicht ferner je nach Durchgang des polarisierten Lichtes durch die Breit- oder die Schmalseite die Bestimmung von Unterschieden der Beugungspolarisation (Doppelbeugung, Dityndallismus, Pseudodichroismus)[10]). Quantitative Ermittlungen dieser Erscheinung, die auf Differenzen in der Abbeugung transmittierenden Lichtes parallel und senkrecht zur Hauptdimension der Teilchen beruht, sind nach Arago durch die Kompensationsmethode möglich; nach dem Vorgange von Wild[11]) benutzt man häufig die als Inter-

[4]) W. B. Herapath, Philos. Mag. Sci. (4) **3**, 161 (1852); J. Roy. Microsc. Soc. **1884**, 461.

[5]) S. M. Jørgensen, J. prakt. Chem. (2) **14**, 218 (1878).

[6]) A. Zimmern, C. R. Acad. Sci. **182**, 1082 (1926); zusammen mit M. Coutin, ibid. **182**, 1214 (1926).

[7]) E. Hatschek, Kolloid-Z. **45**, 195 (1928). — Das polarisationsoptische Verhalten seiner Suspension wird noch kaum, das beugungspolarisatorische überhaupt nicht berührt. Die von ihm angekündigten Versuche sind weder mir, noch Herrn Prof. Wo. Ostwald bekannt geworden, wie dieser mir liebenswürdigerweise mitteilte.

[8]) Boehm, a. a. O. 3969f.

[9]) Diesselhorst und Freundlich, loc. cit. 123f. — Freundlich, F. Stapelfeldt und H. Zocher, Z. physik. Chem. **114**, 190 (1924). — Freundlich und H. Dannenberg, ibid. **119**, 87 (1926).

[10]) F. Weigert, Optische Methoden der Chemie (Leipzig 1927), 479, 524 f. — Freundlich, Kapillarchemie, 4. Aufl. **2** (Leipzig 1932), 80. — A. Frey-Wyssling, Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate (Berlin 1938), 90.

[11]) H. Wild, Poggend. Ann. **99**, 235 (1856); **118**, 193 (1863). — F. Arago, Oeuvr. compl. **10**, 270 (Paris und Leipzig 1858). — Vgl. auch B. Lyot, Rev. d'Opt. **5**, 108 (1926). — S. Berkman und H. Zocher, Kolloid-Beih. **23**, 292 (1927).

ferenzerscheinung auftretenden Streifen in einem Polariskop nach F. Savart. Eine von mir als brauchbar gefundene Modifikation desselben ist von Joh. Koenigsberger[12]) angegeben worden. Indem der parallel zu ausgerichteten leptonischen Elementen des Objekts schwingende elektrische Lichtvektor weniger leicht als der vertikal zur Hauptdimension der Teilchen schwingende hindurchgeht, jener im Vergleich zu letzterem vielmehr bevorzugt abgebeugt wird, bekommt das hindurchgegangene Licht einen meßbaren Anteil geradlinig polarisierten Lichtes, d. h. das Objekt wirkt unabhängig von außerdem etwa vorhandener Doppelbrechung als Polarisator. Aus den Intensitäten des unpolarisierten (I_u) und des polarisierten Anteils (I_p) des Lichtes nach Passieren des Objekts kann der Polarisationsfaktor (Polarisationsgrad) Π

$$\Pi = \frac{I_p}{I_u + I_p}$$

bestimmt werden, nachdem mittels drehbarer Glasplatte zwischen der Savart'schen Doppelkalkspatplatte und dem Analysatornicol die Richtung des Vektors geringerer Intensität geprüft und als größere räumliche Erstreckung der leptonischen Elemente gefunden worden ist.

Nach Art eines Polarisationsmikroskops wird (Fig. 2) über das Objektiv eine Savart'sche Platte von etwa 6 mm Dicke und darüber der Innennicol gebracht und statt des Okulars ein auf ∞ eingestelltes Fernrohr von ca. 7facher Vergrößerung (Objektivbrennweite 5,3 cm) benutzt. Wenn Licht durch den Polarisator unterhalb des Kondensors polarisiert worden ist, müssen jetzt in der Mitte des Gesichtsfeldes die Savart'schen Interferenzstreifen in tiefschwarzer Färbung erscheinen. Sobald man ein Objekt mit leptonischer Gitterstruktur auf den Objekttisch bringt, erscheinen die Streifen von wechselnder Schärfe. Durch Drehen der Glasplatte zwischen Savart-Platte und Nicol um eine horizontale Achse können die Streifen zum Verschwinden gebracht werden, weil eine solche Glasplatte je nach dem Winkel zwischen der Flächennormalen und dem Lichtstrahl teilweise polarisierend wirkt. Diese Stellung der Glasplatte wird an einer Vorrichtung mit Zeiger und Skala, deren empirische Eichung nach einem Verfahren von Koenigsberger[13]) vorgenommen worden ist, abgelesen und so direkt das Verhältnis der Intensitäten für die zwei senkrecht zueinander polarisierten Lichtschwingungen gemessen.

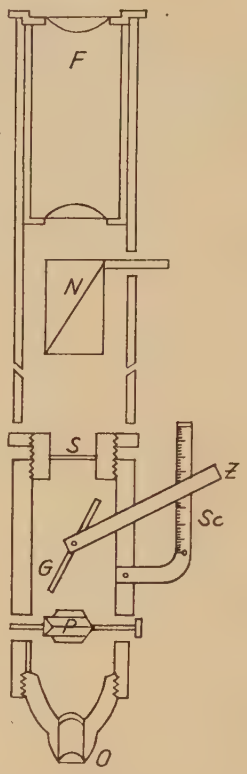


Fig. 2. Schema der Vorrichtung zur Messung der Beugungspolarisation nach Joh. Koenigsberger. — F auf ∞ eingestelltes Fernrohr, N Innennicol mit weiter Apertur, S Savart'sche Platte, G Glasplatte, deren gegen die Instrumentachse veränderbare Neigung mit der Vorrichtung aus Zeiger (Z) und Skala (Sc) gemessen wird, P das etwas exzentrische, total-reflektierende, rechtwinklige Prisma, O Objektiv.

Bereits die in der Strömungskammer in Ruhe befindliche Herapathitsuspension zeigt, wie zu erwarten war, eine, wenn auch noch schwache, Doppelbrechung negativen Charakters. Bemerkenswert wird aber dann das Verhalten der die Kammer durchfließenden Suspension. Wenn wir in Anlehnung an Diesselhorst und Freundlich[14]) die in Tabelle I nach zwei der Hauptrichtungen an der Strömungskammer und nach zwei der drei optischen Normalrichtungen (nämlich des durchfallenden Lichtes, des elektrischen Vektors und der Beobachtungsrichtung) unterschiedenen 4 Arten der Fließversuche nacheinander ausführen, wobei die Versuche I und II bzw. III und IV jeweils einer Veränderung der Beobachtungsrichtung nach Drehen des polarisierenden Nicols entsprechen, so wird die Herapathitsuspension sofort als anders-

[12]) Joh. Koenigsberger, Z. wiss. Mikroskopie **28**, 34 (1911). — Weigert, loc. cit. — F. Kohlrausch, Praktische Physik, 17. Aufl. (Leipzig und Berlin 1935), 431, 462. — H. H. Pfeiffer, Z. Altersforschg **2**, 15 (1940); Protoplasma **34**, 347 (1940); Arch. Physique biol. **15** (im Druck).

[13]) Joh. Koenigsberger, Cbl. Mineral. **1908**, 565, 597; **1909**, 245.

[14]) Diesselhorst und Freundlich, loc. cit. 121f.

Tabelle I.
Die 4 Fließversuche zur Unterscheidung von Suspensionen nach ihrer Teilchenform.

Versuchsreihe	Richtung des Lichtstrahles	Richtung des elektrischen Vektors	Optisches Verhalten der Suspension mit Teichen von Kugelform	Stäbchenform	Scheibenform
I	⊥ Breitseitennormale	∥ Fließrichtung	—	•	•
II	⊥ Breitseitennormale	⊥ Schmalseitennormale	—	○	•
III	⊥ Schmalseitennormale	⊥ Breitseitennormale	—	○	○
IV	⊥ Schmalseitennormale	∥ Fließrichtung	—	•	•

artig als das Vanadinpentoxydsol oder als A. Lottermoser's Wolframsäuresol oder gar als ein einfaches Mastixsol charakterisiert. Bezeichnen wir den Eintritt einer Verdunkelung des Gesichtsfeldes mit •, den einer Aufhellung mit ○ und das Ausbleiben einer Veränderung bei den Fließversuchen mit dem Zeichen —, so erkennen wir, daß die Herapathitsuspension nicht (oder nicht überwiegend) aus stäbchenförmigen, sondern aus platten- oder scheibenförmigen Teilchen aufgebaut wird. Suspensionen mit stäbchen- und solche mit scheibenförmigen Teilchen verhalten sich gegenüber dem die Schmalseite der Strömungskammer passierenden Licht und gelegentlich auch gegenüber dem durch die Breitseite hindurchtretenden übereinstimmend (Tabelle I). Im letzteren Falle aber tritt nach Drehen des polarisierenden Nicol in Suspensionen mit stäbchenförmigen Teilchen (Vanadinpentoxyd, Wolframsäure) wie in den Versuchen von Diesselhorst und Freundlich[15]) statt der vorher besonders ausgeprägten Verdunkelung eine ebenfalls besonders bemerkenswerte Aufhellung auf; Suspensionen mit scheibenförmigen Teilchen aber zeigen diesen Wechsel nicht. Die untersuchten Herapathitsuspensionen müssen danach überwiegend aus scheibenförmigen Teilchen gebildet werden. Nur bei eben dargestellten Präparaten ist in wenigen Fällen ein gewisser Anklang an das Verhalten von Vanadinpentoxyd gefunden worden. Aber auch bei der grundsätzlichen Übereinstimmung stäbchen- und scheibenförmiger Teilchen bei Durchstrahlung der Schmalseite der Kammer ist ein regelmäßiger Unterschied bei genauerer Untersuchung nicht zu übersehen, insofern die beim Drehen des polarisierenden Nicol erhaltene Aufhellung im Fließ-Versuch III besonders ausgeprägt bei Suspensionen mit scheibenförmigen Teilchen ist, wie sie beim Herapathit vorliegen.

Statt auf die Änderung der Lichtintensität mit dem Wechsel der Nicolstellung kann man auch auf ähnliche Helligkeitsunterschiede des Materials in Ruhe und beim Durchfließen der Kammer untersuchen. Da zeigt sich, daß im Ruhezustande der Suspension bei Parallelstellung der Hauptdimension ihrer Teilchen zum analysierenden Nicol maximale Verdunkelung, bei vertikaler Stellung des Analysators zur Hauptachse der Teilchen aber stärkste Aufhellung eintritt. Plättchen von weniger als 500 μ Länge und 150—180 μ Breite ergeben bereits längs ihrer ganzen Ausdehnung ein fast völlig dunkles Aussehen und lassen an darüber gebrachten Stärkekörnern deutlich das Brewstersche Polarisationskreuz wahrnehmen. Auch Plättchen von nur 20—25 μ Breite und entsprechend geringerer Länge polarisieren das Licht bereits ziemlich vollständig. Beim Fließversuch stellen sich die scheibenförmigen Teilchen mit ihrer Längsfläche in die Bewegungsrichtung, d. h. senkrecht zur Beobachtungsebene und parallel zu dem elektrischen Vektor der die Versuchskammer passierenden Lichtstrahlen. Im Vergleich zum Ruhestadium resultiert dabei eine an Intensität wechselnde Aufhellung, welche besonders ausgeprägt bei Durchstrahlung senkrecht zur Schmalseitennormalen (elektrischer Vektor der Lichtstrahlen senkrecht zur Breitseitennormalen) ist. Diese Intensitätszunahme der Doppelbrechung beim Fließen in der angeführten Versuchsanordnung hängt offenbar mit der Orientierung der Plättchen mit ihrer Ebene in Flächen gleicher Fließgeschwindigkeit, also parallel zur Breitseite der Kammer, zusammen. Eine bemerkenswerte Parallele findet die Erscheinung in gewissen plattenförmigen Chloroplasten beispielsweise von Mougeotia, welche ähnlich vor allem in der Profilstellung eine starke Doppelbrechung erkennen lassen[16]).

Beträchtlich steigt die Intensität der Doppelbrechung mit zunehmendem Strömungsgefälle. Einige orientierende Messungen mittels eines

[15]) Diesselhorst und Freundlich, loc. cit. 126f.

[16]) W. Menke, Protoplasma **21**, 279, 293f. (1934).

Kompensators nach J. Babinet[17]) haben anfangs eine lineare Zunahme der Doppelbrechung, dann deren langsamere Steigerung bis zu einem gewissen „Sättigungswerte" ergeben (Fig. 3). Da

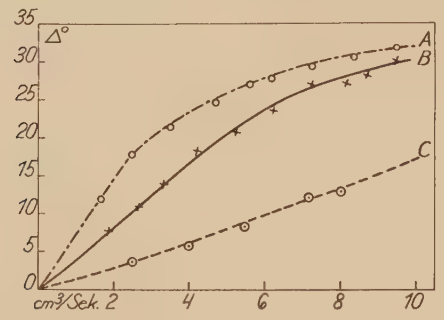


Fig. 3. Abhängigkeit der Doppelbrechung von Herapathitsuspensionen vom Gradienten der Fließgeschwindigkeit. — Die Kurven A und B beziehen sich auf Versuche mit höherer bzw. niedrigerer Konzentration der Suspensionen, die Kurve C auf einen Versuch mit engerer Durchflußkammer (geringerer Schichtdicke).

es sich hierbei am Herapathit nicht gut um einen photoelastischen Effekt handeln kann, so darf man daraus vielleicht schon auf eine ziemlich hohe Viskosität der benutzten Suspension schließen. Bestätigt wird diese Folgerung durch eine Art Remanenzphänomen[18]), das in dem zeitlich langsamen Abklingen der beim Fließen erreichten Intensität der Doppelbrechung mit Sistieren der Fließbewegung besteht. Es wäre vielleicht sinnvoll gewesen, die gemessenen Werte der Doppelbrechung auf Einheiten des Gefälles und der Viskosität umzurechnen (Bestimmung der „spezifischen" Doppelbrechung), doch ist davon abgesehen worden, da es sich hierbei ja nicht um Materialkonstanten handeln kann. Welche Korrektur man bei derartigen Bestimmungen für die sicher nicht normal fließenden Wandschichten der Kammer anbringen müßte, ist außerdem auch wohl noch nicht bekannt.

Bei anfänglicher Verwendung einer Strömungskammer von geringeren Dimensionen hat sich entsprechend der geringeren Schichtdicke der die Kammer durchfließenden Suspension eine schwächere Doppelbrechung gezeigt (Fig. 3 C), so daß vom Gebrauch dieser Kammer bei allen späteren Versuchen abgesehen worden ist. Eine Abnahme der Intensität der Doppelbrechung mit wachsender Temperatur ist bislang nicht sicher nachgewiesen worden. Wohl aber steigen die in Ruhe wie vor allem beim Fließen der Suspension gefundenen Werte der Doppelbrechung in gewissem Grade mit zunehmender Konzentration (Fig. 3, A, B). Versuche, durch Benutzung von Solventien teils besonders niedrigen, teils höheren Brechungskoeffizienten einen verschiedenen Charakter der Doppelbrechung im Ruhezustande oder beim Fließen zu erhalten[19]), sind ergebnislos abgebrochen worden, da es bisher nicht möglich gewesen ist, die Suspension in genügend vielen, in der Lichtrefraktion in verlangter Weise wechselnden Solventien darzustellen.

Sicher wird die Intensität der Doppelbrechung noch von andern als den erwähnten Faktoren beeinflußt, wie von der Vorbehandlung der Suspension, ihrem verschiedenen Alter, vom Zusatz verschiedener Farbstoffe o. a. Durch Anfärben wird die Doppelbrechung oft verstärkt, und zwar anscheinend besonders stark durch basische Farbstoffe. Auch mechanische Einwirkungen auf die Suspension dürften die Stärke der Doppelbrechung verändern, wie aus einer sicher erkennbaren Herabsetzung der Doppelbeugung (siehe unten) durch kräftiges Schütteln geschlossen werden kann. Es liegen aber zu wenig Befunde vor, um den Einfluß dieser erst weniger gut bekannten Faktoren hier bereits abhandeln zu können. Auch der Wunsch, Plättchen-Doppelbrechungskurven zu erhalten, muß unerfüllt bleiben, da es noch nicht gelungen ist, das Dispersionsmittel auf genügend abgestufte Brechungskoeffizienten abzuwandeln und dann mit den quantitativen Unterschieden des Gangunterschiedes in Beziehung zu setzen.

Die angestellten Versuche der Strömungsdoppelbrechung mit den bereits in Ruhe optisch anisotropen Herapathitsuspensionen mögen zu gegebener Zeit eine weitere Anwendung als variable Polarisationsvorrichtung erfahren. Statt der als Ersatz für Kalkspatnicols gebrauchten Einkristallpolarisatoren aus Herapathit (C. Zeiss-Jena) werden neuerdings nämlich fabrikmäßig mikroskopische Herapathitkristalle gerichtet auf einen geeigneten Trägerfilm gebracht und so Polarisationsfolien hergestellt, deren Breite allein von jener der Filmgießmaschine abhängig, deren Länge aber theoretisch unbegrenzt ist. Wie die Vorversuche ergeben haben, ist es möglich, durch Fließversuche mit hoch konzentrierten Herapathitsuspensionen preiswerte, thermisch überaus

[17]) P. A. Thiessen und E. Triebel, Z. physik. Chem. Abt. A, **156**, 312 (1913). — Weigert, loc. cit. 390. — C. Drucker und E. Proskauer, Physikalisch-chemisches Taschenbuch **1** (Leipzig 1932), 268.

[18]) A. L. v. Muralt und J. T. Edsall, J. biol. Chemistry **89**, 359 (1930). — G. Boehm, Biochem. Z. **284**, 322 (1936).

[19]) Ch. Sadron, J. Physique Radium (8) **8**, 481 (1937).

widerstandsfähige und in ihrer Polarisationskraft in gewünschter Weise variierende Vorrichtungen zu bekommen. Durch die Parallelordnung der scheibenförmigen Teilchen verhält sich die Suspension analog einem einachsigen Kristall, dessen Achse vertikal zur Ebene der Scheibchen gestellt ist, nur ist auch bei hoher Konzentration der Suspension die Intensität der Doppelbrechung infolge Mitwirkung des Solvatationsmittels geringer. Wie man aus Fadenmicelle enthaltenden Lösungen Filme bestimmten Ordnungsgrades herstellen und diese als Modelle natürlich vorkommender lamellarer Strukturen benutzen, also eingehenden mechanischen, lichtoptischen und röntgenographischen Analysen unterwerfen kann[20]), so kann anderseits, wie die Versuche ergeben haben, ein durch die Fließbewegung in der Kammer hervorgerufener Orientierungszustand der Suspensionsteilchen zu einer für einen Versuch jeweils hergestellten Polarisationsfolie bestimmten Polarisationsvermögens gebraucht werden, zumal die hohe Viskosität der Suspension (s. oben) eine mehr als nur kurzfristige Erhaltung dieses Zustandes erlaubt. Doch mag über diese noch fortzusetzenden Versuche im einzelnen erst abgehandelt werden, wenn genügend die Bedingungen und Grenzen solcher Verwendbarkeit bekannt geworden sind.

Zum Unterschiede von der Doppelbrechung ist die Doppelbeugung (Beugungspolarisation) ruhender und zum Fließen gebrachter Suspensionen mit anisotropen Teilchen bisher anscheinend überhaupt noch nicht untersucht worden[21]). Vielmehr liegen neben älteren Messungen an einigen Zellderivaten (Joh. Koenigsberger) nur erst wenige Ergebnisse aus orientierenden Bestimmungen an diversen Muskeln (G. Boehm) oder an einigen nur ungenau definierten Zytoplasmatropfen (H. H. Pfeiffer) vor[22]). Wie bei andern Objekten ist auch bei den Versuchen mit Herapathitsuspensionen die theoretische Empfindlichkeitsgrenze der Koenigsberger'schen Versuchsanordnung noch bei weitem nicht erreicht worden. Aber es gelingt doch gut, zu reproduzierbaren Werten der Beugungspolarisation (des Polarisationsgrades oder -faktors) in Abhängigkeit beispielsweise von Orientierungszustand und Konzentration der Suspensionen zu gelangen. Zum Unterschiede von den meisten bisher untersuchten Zytoplasmatropfen[23]) zeigen die Herapathitsuspensionen bereits im Ruhezustande eine schwache Beugungspolarisation mit Π-Werten von 10—15.

Tabelle II. Veränderungen der Beugungspolarisation von Herapathitsuspensionen (λ 550 mμ — Orangeglas-Komplementärfilter OG 2, für Wärmefiltrierung, 2 mm dick).

↓ zunehmende Fließgeschwindigkeit ↓	→ zunehmende Teilchengröße →		
	12,5	12,8	14,5
	13,0	13,4	15,3
	13,4	13,9	16,7
	14,9	15,4	18,6
	16,5	17,2	21,0
	18,5	19,6	24,2
	21,1	22,4	27,9
	24,3	26,1	32,6
	28,5	30,6	38,7
	33,6	36,1	46,6
	39,7	43,9	56,8
	47,2	52,4	68,4

Beim Fließen der Suspension aber wachsen die erhaltenen Werte des Polarisationsgrades bis auf 45—68 (s. Tabelle II). Auch bei längerem Stehen der Suspension fallen die gemessenen Π-Werte durchgängig höher als bei frisch bereiteten Präparaten aus; sicher ist dieser Befund mit zunehmender Teilchenaggregation durch Altern zu erklären[24]). Mindestens ist die erhöhte Beugungspolarisation als Resultat zunehmender Teilchenaggregation bei sonst konstanten Versuchsbedingungen nach den theoretischen Ableitungen über die Lichtbeugung an Schirmen und Gittern (F. Arago, H. Fizeau, G. Stokes u. a.) durchaus zu erwarten[25]). In Bestätigung der herrschenden Grundregel[26]) wächst der beugungspolarisatorische Effekt mit der Abnahme der „Gitterkonstanten" des Objekts, mit der Zunahme der durchstrahlten Schichtdicke und offenbar auch mit der Steigerung der Brechungs- und Absorptionsdifferenzen zwischen suspendierten Teilchen und Medium. Es ist übrigens möglich, daß die Abnahme der Beugungspolarisation mit steigender Konzentration der Suspension wenigstens teilweise auf eine Erhöhung der Symmetrie der Teilchenformen hinweist (siehe unten). Sicher steht der Polarisationsgrad des durchgelassenen Lichtes auch mit dem Hydratationszustande der suspendierten Teilchen in Beziehung, da dieser den Brechungskoeffizienten beeinflussen wird, wie Wo. Ostwald in seiner Monographie an mehreren Stellen

[20]) G. Boehm und H. H. Weber, Kolloid-Z. **61**, 269 (1932). — W. T. Astbury, Fl. O. Bell, E. Gorter und J. van Ormondt, Nature **142**, 33 (1938).

[21]) Siehe Fußnote 2.

[22]) Siehe Fußnote 12. — G. Boehm in Lichtwitz-Liesegang-Spiro, Medizinische Kolloidlehre (Dresden und Leipzig 1933), 609, 633.

[23]) H. H. Pfeiffer, Protoplasma **34**, 347, 352 (1934).

[24]) H. H. Pfeiffer, Z. Altersforschg. **2**, 15, 19 (1940).

[25]) Vgl. Kap. 6 und 7 in der heute noch ausgezeichneten Monographie: Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden, Bd. **1** (Dresden und Leipzig 1924).

[26]) H. H. Pfeiffer, Chron. bot. **5**, 156 (1939); Naturwiss. **27**, 389 (1939).

belegt hat, und diese Verschiebung muß entsprechend einer Formel Lord Rayleigh's eine veränderte Lichtstreuung zur Folge haben. Im Zusammenhange damit steht ferner die Verstärkung der beugungspolarisatorischen Wirkung mittels Verringerung der Wellenlänge des transmittierenden Lichtes. So läßt sich bei Benutzung eines 4 mm dicken Ultraviolettschwarzglases (Schott & Goerz), das ein einfaches selektives Filter zur Isolierung nahezu monochromatischen Lichtes (λ 366 mμ) darstellt, der gemessene Polarisationsgrad unter sonst übereinstimmenden Versuchsbedingungen um ca. 25—40 Proz. steigern[27]). Auf solche Weise sind teilweise die bisher höchsten der mit der Versuchseinrichtung gemessenen beugungspolarisatorischen Werte (95,6) erhalten worden. Der erwähnte Einfluß der Teilchengröße auf die Doppelbeugung der ruhenden oder fließenden Suspensionen ist nun aber nicht ganz eindeutig. Einerseits müßten die Π-Werte mit wachsender Teilchengröße zunehmen. Anderseits aber nimmt mit der Größenzunahme der Teilchen immer oder oft auch deren Symmetrie zu, und dieser Einfluß muß umgekehrt wieder die Beugungspolarisation der Suspension herabsetzen. Je mehr die Teilchenform von der einer Kugel abweicht, um so mehr wird hindurchtretendes Licht depolarisiert[28]), und Messungen der Beugungspolarition sind bei Benutzung einer rechteckigen Durchströmungskammer hervorragend geeignet, fibrillare von scheibenförmigen Teilchen in den Suspensionen zu unterscheiden. Nach einer weiteren Grundregel ist nämlich die Längsausdehnung fibrillarer Teilchen dadurch charakterisiert, daß das in dieser Richtung schwingende abgebeugte Licht geringere Intensität hat[29]). Fibrillare und plättchenförmige Feinbauteile unterscheiden sich also darin, daß jene in 2, letztere in einer der 3 Dimensionen des Raumes eine höhere Beugungspolarisation als in der bzw. in den beiden andern zeigen. Daß sich die plättchenförmigen Teilchen der Herapathitsuspension beim Fließen flächenparallel zur Breitseite der Durchflußkammer orientieren, ergibt sich sofort daraus, daß die höheren Werte des Polarisationsgrades (sämtliche der bisher angegebenen Zahlenwerte) an der Schmalseite der Kammer festgestellt werden, während jene an der Breitseite durchgängig um 20 bis 30 Proz. niedriger gefunden werden.

[27]) H. H. Pfeiffer, Z. Altersforschg. **2**, 15, 18 (1940).

[28]) R. Gans, Ann. Physik **65**, 97 (1921). — B. Lange, Z. physik. Chem. **132**, 1 (1928).

[29]) Vgl. auch W. J. Schmidt, Die Doppelbrechung von Karyoplasma, Zytoplasma und Metaplasma (Berlin 1937), 43.

Zusammenfassung.

Nach den Fließversuchen durch die Durchflußkammer nach H. Diesselhorst und H. Freundlich steigert sich die Doppelbrechung der ruhenden, nach E. Hatschek dargestellten Herapathitsuspension mit wachsendem Fließgradienten bis zu einem „Sättigungswerte". Dieses Verhalten und eine Art „Remanenz" deuten auf eine ziemlich hohe Viskosität der Suspension hin. Die Strömungsdoppelbrechung wächst ferner wie die Schichtdicke der Suspension und teilweise mit ihrer Konzentration und hängt auch von Vorbehandlung, Alter, Anfärbung und mechanischer Beeinflussung der Suspension ab. Beim Fließen orientieren sich die plättchenförmigen Teilchen parallel zur Breitseite der Kammer und ermöglichen so die Verwendung der fließenden Suspensionen als Polarisationsfolie von bestimmtem, variablem Polarisationsvermögen. — Auch die Doppelbeugung, durch deren Untersuchung in der Kammer von rechteckigem Querschnitt dieselbe Orientierung der fließenden Herapathitteilchen nachgewiesen werden kann, steigt mit dem Strömungsgefälle. Die nach Joh. Koenigsberger am modifizierten Savart'schen Polariskop gemessenen Werte des Polarisationsgrades (Polarisationsfaktors) hängen ferner von der Aggregation der Teilchen, aber auch von ihrer Symmetrie, ferner von Brechungs- und Absorptionskoeffizienten der Teilchen und des Mediums, von Konzentration und Hydratationszustand der Suspension, sowie endlich von der Wellenlänge des hindurchtretenden Lichtes ab.

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Würzburg (Vorst.: Prof. Dr. Dr. E. Wöhlisch).

Thrombinwirkung und Fibrinolyse in gereinigten Gerinnungssystemen.*)

Von Sylvia Hudemann (Freiburg i. Br.). (Eingegangen am 24. Juni 1940)

I. Einleitung.

Die in ihren Anfängen sechzig bis achtzig Jahre zurückreichenden Untersuchungen über die Blutgerinnung haben bis auf den heutigen Tag keine auch nur einigermaßen eindeutige Erklärung des Gerinnungsvorganges gebracht. Abgesehen davon, daß die von den Autoren gegebenen Deutungen der dabei stattfindenden Einzelvorgänge stark voneinander abweichen, fehlt noch immer eine einheitliche Auffassung des Gesamtvorgangs. Die klassische Theorie der Blutgerinnung, wie sie von A. Schmidt, Hammarsten, Morawitz, Bordet und Howell entwickelt wurde, geriet während einer Reihe von Jahren in Vergessenheit zugunsten einer rein kolloidchemischen Deutung des Vorgangs. Erst in neuester Zeit neigt die Mehrzahl der Forscher wieder dazu, die Blutgerinnung als fermentativen Vorgang zu betrachten, wie es bereits A. Schmidt tat. Über die Art des fermentativen Angriffs am Fibrinogen besteht indessen noch keine Klarheit.

Dieser Arbeit liegt die Auffassung zugrunde, daß das Thrombin ein Ferment ist. Über seine Wirkungsweise soll versucht werden, einiges auszusagen. Es ist dazu vor allem notwendig, mit gereinigten Lösungen sowohl des Substrats als auch des Ferments zu arbeiten, und das umsomehr, als häufig die Frage aufgetreten ist, ob nicht neben der Thrombinwirkung eine Auflösung des Fibringerinnsels einhergeht. Nach einer von Wöhlisch (1) aufgestellten und durch eine Reihe von Untersuchungen gestützten Arbeitshypothese wird das Thrombin als spezifischer Katalysator der spontanen Fibrinogendenaturierung angesehen[1]). Danach wäre zu erwarten, daß sich bei einer nicht durch sekundäre Vorgänge gestörten Gerinnung des Fibrinogens durch Thrombin ebensoviel Fibrin ausscheidet wie auch durch Hitzekoagulation.

Dagegen findet in neuester Zeit Presnell (2) einen N-Verlust des Thrombinfibrins gegenüber Hitzefibrin von im Mittel 9,6 Proz. Er schließt daraus sowie aus einer geringen Zunahme freier Aminogruppen während der Gerinnung, daß das Thrombin eine proteolytische Fibrinogenase sei.

Für diesen N-Verlust des Thrombinfibrins, der in einer ersten orientierenden Nachprüfung mit demselben Substrat, wie es auch Presnell benutzte, reproduziert werden konnte, gibt es indessen verschiedene Deutungsmöglichkeiten, wenn man die bisher bei der Thrombingerinnung des Fibrinogens gemachten Beobachtungen berücksichtigt:

1. Es setzt bereits während der Gerinnung eine Fibrinolyse ein. Diese steht entweder in keinem ursächlichen Zusammenhang zum Gerinnungsvorgang oder aber sie ist zwangsläufig mit ihm gekoppelt, wie es eine Reihe von Autoren [Nolf (3), Hougardy (4), Mills und Ling (5), Hirose (6), Jaques (7)] in meist recht undurchsichtiger Weise annimmt.

2. Bei der Gerinnung durch Thrombin kommt es zu einer Spaltung des Fibrinogens, die Voraussetzung für die Fibrinbildung ist. Über die dabei entstehenden Bruchstücke finden sich sehr unterschiedliche Angaben. Hammarsten (8) (in ersten Arbeiten), Schmiedeberg (9), Heubner (10) und Mellanby (11) nehmen einen Übergang in Fibrin + Fibringlobulin bzw. Serumglobulin an, andere wieder glauben an eine Abspaltung kleinerer Bruchstücke bei der Gerinnung [Presnell (2), Fuchs und Zakrzewsky (12)].

3. Die Thrombingerinnung des Fibrinogens verläuft nicht quantitativ, sondern macht bei einem echten oder falschen Gleichgewicht Halt.

4. Die verwendeten Fibrinogenlösungen enthalten durch Thrombin nicht mehr gerinnbare Anteile, die unter Umständen auf Veränderungen während der Darstellung zurückzuführen sind [Ferguson (13), Florkin (14)].

II. Darstellung gereinigter Fibrinogenlösungen und ihr Verhalten bei der Gerinnung durch Thrombin.

Als erstes wurde der von Presnell erhobene Befund nachgeprüft.

Methodik:

Die verwendeten Fibrinogenlösungen wurden aus Oxalatplasma hergestellt, wobei Pferdeoxalatplasma stets, Rinderoxalatplasma nur bisweilen zur Ent-

*) D 21.

[1]) Als erster sprach Hammarsten (Hoppe-Seyler's Z. 28, 112, 1899) die Vermutung aus, daß die Fibrinbildung ein der Hitzegerinnung analoger Vorgang sei: „In analoger Weise (wie bei der Hitzekoagulation) ist es sehr wohl denkbar, daß die unvollständige Ausfällung des Fibrinogens bei der Fibrinbildung nur darin ihren Grund hat, daß wir die für eine möglichst vollständige Gerinnung erforderlichen äußeren Bedingungen noch nicht herstellen können."

fernung von Prothrombin und Thrombokinase nach der Vorschrift von Bordet (15) mit tertiärem Kalziumphosphat geschüttelt wurde. Nach dem Abzentrifugieren erfolgte die Fällung des Fibrinogens nach den verschiedenen Methoden. Der Niederschlag der letzten Fällung wurde in 0,9proz. Kochsalzlösung gelöst und in Kollodium- oder Cellophanhülsen bei Zimmertemperatur gegen 0,9proz. Kochsalzlösung bis zur Einstellung auf diesen Salzgehalt bzw. bis zur Ammoniumsulfatfreiheit dialysiert. Die erhaltenen Fibrinogenlösungen hatten einen Eiweißgehalt von 0,3—1,3 Proz.

Die Thrombinlösungen wurden aus einem Trockenpulver hergestellt, das nach der von Bleibtreu (16) angegebenen Kombination der Verfahren von Mellanby und Howell gewonnen war. Verwendet wurde ein Trockenpulver, das durch einmalige Azetonfällung der Rohthrombinlösung erhalten wurde. Etwa 0,5 g dieses Pulvers wurden mit 50 ccm 0,9proz. Kochsalzlösung auf der Schüttelmaschine extrahiert; dann wurde vom Ungelösten abfiltriert. Die erhaltenen Thrombinlösungen enthielten etwa 0,016 Proz. N. 0,5 ccm Fibrinogenlösung gerannen mit 0,5 ccm dieser Thrombinlösungen bei Zimmertemperatur in 15 bis 30 Sek. Die Messung der Gerinnungszeit erfolgte in der Weise, daß die Zeit vom Augenblick der Thrombinzugabe bis zum ersten Sichtbarwerden der Gerinnung mit der Stoppuhr bestimmt wurde. Die angegebenen Gerinnungszeiten beziehen sich stets — wenn nicht anders angegeben — auf Messungen bei Zimmertemperatur. Als Lysezeit wurde die Zeit vom Augenblick der Thrombinzugabe bis zur vollständigen Auflösung der Fibringallerte bezeichnet. Die Messungen beziehen sich stets — wenn nicht anders angegeben — auf eine Temperatur von 37° C.

Die Versuche für die Bestimmung der Ausbeute an Hitze- und Thrombinfibrin wurden in Zentrifugengläschen von 10—15 ccm Inhalt bei 37° im Wasserthermostaten angestellt. Gewöhnlich wurden 3 ccm Fibrinogenlösung + 1 ccm Thrombinlösung eingesetzt. Die Gläschen wurden mit einem Korkstopfen verschlossen, durch den ein bis auf den Boden des Gläschens reichender Glasstab gesteckt war. Auf diesen Glasstab läßt sich das Fibrin während seines Entstehens aufwickeln. Als Antiseptikum diente etwas Toluol. Nach vollendeter Gerinnung wurden die Restlösungen filtriert und das Gläschen samt dem am Glasstab haftenden Fibrin mehrmals mit 0,9proz. Kochsalzlösung gewaschen. Die N-Bestimmung erfolgte in der gesamten Restlösung der Gerinnung + Waschflüssigkeit. Der N-Gehalt des Fibrins ergab sich als Differenzbestimmung. Die angegebenen Werte stellen jeweils das Mittel aus drei gleichartigen Ansätzen dar. Zur Bestimmung des Hitzefibrins wurden 3 ccm Fibrinogenlösung + 1 ccm 0,9proz. Kochsalzlösung $^1/_2$ Stunde auf 57° C erhitzt. Der ausfallende Niederschlag ist klebrig-körnig und läßt sich nicht auf einen Glasstab aufwickeln. Die Proben mit dem ausgefallenen Hitzefibrin wurden dann in gleicher Weise wie die Gerinnungsansätze bei 37° gehalten und nach derselben Zeit wie diese filtriert.

Die Stickstoffbestimmung erfolgte nach dem Mikro-Kjeldahl-Verfahren. Die Destillation des Ammoniaks wurde in dem nach Hoppe-Seyler (17) modifizierten Apparat von Parnas und Wagner (18) vorgenommen, die Titration mit n/100 Salzsäure und n/100 Natronlauge. Als Indikator wurde Methylrot oder der von Tashiro (19) angegebene Mischindikator verwendet.

Die in den Versuchen und Tabellen benützten Abkürzungen bedeuten:

Fg. = Fibrinogenlösung
Th. = Thrombinlösung
G. Z. = Gerinnungszeit
rel. G. Z. = relative Gerinnungszeit
L. Z. = Lysezeit
rel. L. Z. = relative Lysezeit
K. Z. = Kontaktzeit
$c_{Fg.}$ = prozentuale Fibrinogenkonzentration im System
S. G. = Serumglobulinlösung
S. A. = Serumalbuminlösung
E. = Eiweiß

1. Fibrinolysebeständigkeit von Rinderfibrinen aus Hammarsten-Fibrinogenlösungen.

Zur Ausschaltung der Fibrinolyse als Fehlerquelle bei der Bestimmung der Ausbeuten von Fibrin, das einerseits durch Gerinnung mit Thrombin, anderseits durch Hitzekoagulation gewonnen war, schien die Verwendung von nach Hammarsten durch 55proz. Sättigung mit Kochsalz dargestellten Rinderfibrinogenlösungen geeignet. Mit Thrombin aus solchen Lösungen gewonnene Fibrine sollten nach Jühling und Wöhlisch (20) nicht der Fibrinolyse unterliegen und somit eine Sonderstellung gegenüber Schweine- und Pferdefibrinen einnehmen.

In einer Reihe quantitativer Versuche konnte dies bestätigt werden, wie aus Tabelle I zu ersehen ist.

Tabelle I. Stabilität des Rinderfibrins aus Hammarsten-Fibrinogenlösungen.

Versuch Nr.	Ausgangsmaterial	Beobachtungszeit in Stunden	Thrombinfibrin-N in Proz. des N-Gehalts der eingesetzten Fibrinogenlösung
1	Rinderfibrinogen	8	73,2
		20	73,2
		32	73,5
2	Rinderfibrinogen	10	82,4
		24	82,7
		34	82,6
		48	83,2
3	Rinderfibrinogen	12	58,6
		24	58,6
		48	58,9
		56	59,4
		70	59,5
4	Schweinefibrinogen	5	76,5
		8	76,0
		12	69,7
		23	19,6

Auf Grund der Stabilität der Fibrine gegen die Erscheinung der Fibrinolyse hätten somit Rinder-Fibrinogenlösungen ein geeignetes Substrat abgeben sollen. Die nach einmaliger Hammarsten-Fällung erhaltenen Lösungen waren aber — wie auch Pferde- und Schweinefibrinogenlösungen dieser Darstellungsart — noch stark mit anderen Plasmaproteinen verunreinigt. Es wurde deshalb versucht, durch Umfällung eine Reinigung des Rinderfibrinogens zu erzielen, da zur Erfassung der sicher nur geringen Differenzen zwischen Hitze- und Thrombinfibrin nur reine Fibrinogenlösungen brauchbar sein konnten. Mehrmalige Kochsalzfällung gelang hier jedoch nicht oder führte zu sehr schlechten Ausbeuten. Beim Versuch einer zweiten Fällung fällt das Rinderfibrinogen entweder überhaupt nicht mehr aus oder doch in so weitgehend denaturierter Form, daß es sich nicht mehr auflösen läßt.

2. Fibrinausbeuten nach Hitzekoagulation und Gerinnung durch Thrombin.

a) Fibrinausbeuten aus Pferdefibrinogenlösungen verschiedener Darstellungsart.

Die Versuche zur Reinigung des Fibrinogens wurden nun trotz der beobachteten meist großen Lysegeschwindigkeit der mit Thrombin erhaltenen Fibrine zunächst von Pferdeoxalatplasma ausgehend vorgenommen. Die meisten Fällungsmethoden lassen sich hier mehrmals wiederholen. Es erwies sich jedoch keine als befriedigend.

1. Wiederholte Hammarsten-Fällungen (Halbsättigung mit Kochsalz) bei Zimmertemperatur führten nicht zu reinen Fibrinogenlösungen.

2. Es wurde eine alte Methode von Huiskamp (21) nachgeprüft, der Hammarsten-Fibrinogenlösungen von dem bei 65° koagulierenden Fibringlobulin durch $^2/_3$ Sättigung mit Natriumfluorid befreite. Die nach den Angaben von Huiskamp berechneten Ausbeuten an Hitzefibrin wurden erreicht, nämlich nach einmaliger Natriumfluorid-Fällung des Fibrinogens eine Ausbeute an Hitzefibrin von 88 Proz. des Gesamt-N, nach 2maliger Fällung eine solche von 94 Proz. Im Gegensatz zu Huiskamp gelang die Auflösung des mit Natriumfluorid gefällten Fibrinogens auch ohne Ammoniakzusatz allein durch 1—2proz. Kochsalzlösung bei Zimmertemperatur. Es wird so ein bei Gegenwart von Ammoniak meist auftretender Verlust der Thrombingerinnbarkeit des Fibrinogens vermieden. Die Methode ist mit großen Substanzverlusten verknüpft und ließ sich nicht mehr als einmal wiederholen.

3. Eine von Schmitz (22) angegebene Methode zur Darstellung und Kennzeichnung einheitlichen Fibrinogens, das aus Mellanby-Fibrinogen durch $^1/_3$ Sättigung mit Ammoniumsulfat gewonnen wird, wurde wieder verlassen. Häufig waren die so dargestellten Fibrinogenlösungen nicht mehr mit Thrombin gerinnbar, zeigten indessen noch bei der nephelometrischen Bestimmung dieselbe Trübungskurve wie auch das genuine Fibrinogen.

4. Die von Mc Lean (23) angegebene Ausfällung des Fibrinogens aus Oxalatplasma durch $^1/_5$ Sättigung mit Ammoniumsulfat ließ sich mit Leichtigkeit und geringem Substanzverlust mehrmals wiederholen, führte aber auch nach dreimaligem Umfällen nicht zu genügend reinen Lösungen.

Die Fibrine aus mehrmals nach Hammarsten, Huiskamp oder Mc Lean gefällten Pferdefibrinogenlösungen erfahren stets so schnelle Fibrinolyse, daß sie für die vergleichende Bestimmung der Ausbeuten an Hitzefibrin und Thrombinfibrin unbrauchbar sind. Als Beispiel diene folgender in Tabelle II zusammengefaßter

Tabelle II. Ausbeuten an Hitze- und Thrombinfibrin aus Pferdefibrinogenlösungen.

Bestimmung nach	Fibrinogenlösung (mg N)	Thrombinlösung (mg N)	Hitzefibrin-N in Proz. des N-Gehalts der eingesetzten Fibrinogenlösung	Thrombinfibrin-N in Proz. des N-Gehalts der eingesetzten Fibrinogenlösung
1 Hammarstenfällung anschl. 1 Huiskampfällung	1,58	0,20	88,5	9 Stunden: 30,8 12 Stunden: 19,8
3 Hammarstenfällungen	3,01	0,11	93,3	8 Stunden: 72,9 11 Stunden: 76,3
3 Mc Leanfällungen	3,80	0,11	91,3	10 Stunden: 74,5 24 Stunden: 67,7

Die Unterschiede in der Gesamtgerinnungszeit der Fibrinogenlösungen und im Beginn der Fibrinolyse erklären sich daraus, daß die eingesetzten Fibrinogenlösungen verschieden konzentriert waren.

Versuch, bei dem nach Bordet vorbehandeltes Pferdeoxalatplasma verschiedenen Fällungsmethoden unterworfen wurde.

Es fallen sofort die im Verhältnis zum Hitzefibrin sehr niedrigen Werte des Thrombinfibrins auf. Sie weisen deutlich auf Fibrinolyse hin. Andererseits dürfen zur Vermeidung dieser Fibrinolyse die Gerinnungszeiten auch nicht kürzer gewählt werden. Den quantitativen Versuchen parallel laufende Ansätze, aus denen zur besseren Erkennung der Beendigung der Gerinnung jeweils nach einigen Stunden die entstandenen Gerinnsel herausgenommen wurden, zeigten erst nach $6^1/_2$ bzw. 9 bzw. 16 Stunden keine Nachgerinnung mehr. Es setzt also in diesen Ansätzen die Fibrinolyse schon während der Gerinnung ein.

b) Fibrinausbeuten aus gereinigten Rinderfibrinogenlösungen.

Endlich wurde in der Ausfällung des Fibrinogens aus Rinderoxalatplasma durch $^1/_5$ Sättigung mit Ammoniumsulfat (Mc Lean) eine geeignete und sehr bequeme Methode zur Darstellung reiner, von anderen Plasmaproteinen weitestgehend befreiter Fibrinogenlösungen gefunden. Nach zweimaligem Umfällen erhält man Lösungen, die außer dem bei 55° ausflockenden Fibrinogen nur noch eine ganz schwache Opaleszenz bei 67° zeigen, die sich auch beim Kochen nicht weiter verstärkt. Aus 5 verschiedenen Fibrinogenlösungen wurden im Mittel Hitzefibrinausbeuten von 98,0 Proz. des eingesetzten Stickstoffs erhalten. Die Fibrinogenlösungen sind meist schon nach der ersten Fällung frei von Prothrombin, was in Übereinstimmung steht mit den von Cekada (24) gefundenen Fällungsgrenzen des Prothrombins mit Ammoniumsulfat. Eine Vorbehandlung des Plasmas nach Bordet (15) erübrigt sich also.

Die nach zweimaligem Umfällen erhaltenen reinen Rinderfibrinogenlösungen wurden nach Dialyse gegen 0,9proz. Kochsalzlösung bis zur Ammoniakfreiheit zu den vergleichenden Bestimmungen der Ausbeuten an Hitzefibrin und Thrombin eingesetzt. Auch in sämtlichen folgenden Versuchen wurde das Fibrinogen ausschließlich auf diese Weise dargestellt.

Im Gegensatz zu den nach einmaliger Kochsalzfällung des Rinderfibrinogens erhaltenen Fibrinen weisen die aus gereinigten Fibrinogenlösungen durch Thrombinzusatz dargestellten Fibrine auch die Erscheinung der Fibrinolyse auf. Nach qualitativen Befunden setzt sie jedoch erst ein, nachdem die Gerinnung bereits vollständig abgelaufen ist.

Versuch:

Die Gerinnungs- und Hitzekoagulationsansätze wurden, wie in der Methodik angegeben, angestellt. Die erste N-Bestimmung aus der Restlösung erfolgte stets, nachdem eine den quantitativen Ansätzen parallel laufende Probe über etwa 3 Stunden keine Nachgerinnung mehr gezeigt hatte und ein Thrombinüberschuß durch neuerliche Gerinnung bei Fibrinogenzusatz nachgewiesen war. (Bei den in Tabelle III angeführten Versuchen nach 16—20 Stunden). Eine zweite quantitative Bestimmung wurde 10—12 Stun-

Tabelle III.

Ausbeuten an Hitze- und Thrombinfibrin aus reinen Rinder-Fibrinogenlösungen.

Versuch Nr.	a Fibrinogenlösung (mg N)	b Thrombinlösung (mg N)	c Restlösung der Hitzekoagulation (mg N)	d Restlösung der Hitzekoagulation bei nachträgl. Thrombinzusatz (mg N)	e Restlösung der Gerinnung (mg N)	$f = \frac{a-c}{a} \cdot 100$ Hitzefibrin-N in Proz. des Fibrinogen-N.
1	2,010	0,150	0,014	0,213	0,228	99,5
2	6,528	0,096	0,335	0,523	0,467	94,9
3	5,645	0,134	0,183	0,381	0,413	96,9

Versuch Nr.	$g = \frac{(a+b)-d}{a} \cdot 100$ Hitzefibrin-N bei nachträgl. Thrombinzusatz in Proz. des Fibrinogen-N	$h = \frac{(a+b)-e}{a} \cdot 100$ Thrombinfibrin-N in Proz. des Fibrinogen-N	$i = \frac{(a-c)-[(a+b)-e]}{a-c} \cdot 100$ N-Verlust des Thrombinfibrins gegenüber Hitzefibrin	$k = \frac{(a-c)-[(a+b)-d]}{a-c} \cdot 100$ N-Verlust des Hitzefibrins bei nachträglichem Thrombinzusatz gegenüber Hitzefibrin
1	96,9	96,2	3,2 Proz.	2,5 Proz.
2	93,5	94,4	0,6 Proz.	1,5 Proz.
3	95,7	95,1	1,8 Proz.	1,2 Proz.
			Mittel: 1,9 Proz.	1,7 Proz.

den nach der ersten vorgenommen. Es ergaben sich stets unverändert gleiche Resultate, so daß mit Sicherheit Fibrinolyse während der Beobachtungszeit ausgeschlossen ist.

In der Absicht, noch weiter übereinstimmende Verhältnisse bei der Bestimmung des Hitze- und Thrombinfibrins zu erzielen, wurden neben der gewöhnlichen Art der Hitzefibrinbestimmung noch Proben angesetzt, welchen nach dem Erhitzen auf 56° dieselbe Menge Thrombinlösung zugegeben wurde wie den Gerinnungsansätzen (siehe Spalte d, g und k in Tabelle III).

Das verwendete Filtrierpapier Nr. 589³ von Schleicher & Schüll gab mit Neßler-Reagens kräftige Gelbfärbung. 10 ccm 0,9proz. Kochsalzlösung enthielten nach Hindurchlaufen durch ein Filter 0,025 mg N. Ein vollkommen N-freies Filtrierpapier konnte von der Firma auch nicht auf Anfragen geliefert werden. In den Bestimmungen ist dieser konstante Fehler daher berücksichtigt. Nach Abschluß der Versuche wurde bei Zakrzewsky und Fuchs (25) eine gleichlautende Angabe über Blaubandfilter von Schleicher & Schüll gefunden.

Aus den Daten der Tabelle III ergibt sich als Mittel des N-Verlustes des Thrombinfibrins gegenüber Hitzefibrin unter Berücksichtigung der Fehlerbreite der Methodik ($\pm$ 0,008 mg N) der Wert von Δ N = 1,9 ($\pm$ 0,45) Proz.

Sämtliche Hitzefibrinansätze, denen nachträglich noch Thrombin zugesetzt war, zeigten in der Restlösung gegenüber der thrombinfreien Kontrollprobe einen höheren N-Gehalt als dem eingesetzten Thrombin-N entsprach; d. h. es mußte am Hitzefibrin ein Angriff durch Thrombin stattgefunden haben[2]). Der beobachtete N-Verlust betrug im Mittel 1,7 Proz. (wobei zu beachten ist, daß sich dieser mit dem N-Verlust des Thrombinfibrins praktisch identische Wert zufällig als Mittel errechnet, während die Einzelversuche normale Streuungen aufweisen).

Man erhält also unter unmittelbar vergleichbaren Bedingungen durch Ferment dieselben Ausbeuten an Fibrin wie auch durch Hitzekoagulation, d. h. es kommt bei der fermentativen Gerinnung zu keiner tiefergreifenden Aufspaltung des Fibrinogenmoleküls als auch bei der Hitzedenaturierung. Die Befunde bilden also eine starke Stütze für die Hypothese, daß das Thrombin der spezifische Katalysator der Fibrinogendenaturierung ist.

Hsü und Wu (27) hielten selbst den von ihnen beobachteten Gewichtsverlust des Thrombinfibrins gegenüber dem durch Hitzekoagulation gewonnenen Fibrin von 6,7 Proz. vereinbar mit der Auffassung des Gerinnungsvorgangs als Denaturierung. Dagegen schreibt Presnell u. a. auf Grund des von ihm gefundenen N-Verlustes des Thrombinfibrins dem Thrombin den Charakter einer Protease zu. Seine Ergebnisse sind ganz offenbar darauf zurückzuführen, daß die von ihm dargestellten Fibrine aus Hammarsten-Pferdefibrinogenlösungen sehr schnell der Fibrinolyse unterliegen. Auch die Befunde von Klinke und Ballowitz (28) sind vermutlich so zu deuten. Ausbeuten an Thrombinfibrin bis zu 96 Proz. des mit der Fibrinogenlösung eingesetzten Stickstoffs wurden sonst anscheinend nur noch von Eagle (29) beobachtet. Er erwähnt, daß er bis zu 95 Proz. des Eiweißes aus Fibrinogenlösungen im Gerinnsel wiedergefunden habe und sieht darin einen Beweis gegen die alte Spaltungstheorie von Hammarsten und Mellanby, es sei denn, daß das eine Globulinspaltstück nur $^1/_{20}$ des Fibrinogenmoleküls ausmacht. Bemerkenswert ist dabei, daß Eagle das Thrombin trotzdem für ein proteolytisches Ferment hält. Eine neue Erklärung für die nicht 100proz. Ausbeute an Thrombinfibrin gibt endlich Jaques (7). Er arbeitet mit nach Florkin dargestellten Fibrinogenlösungen und macht die Löslichkeit des Fibrins, die er zu 0,017 mg N/ccm findet, verantwortlich für das im Fibrin nicht quantitativ wiedergefundene Fibrinogen.

3. Reaktionsverlauf der Gerinnung bei Verwendung gereinigter Rinderfibrinogenlösungen.

Bestimmungen der Gerinnungszeit in Abhängigkeit von der Fibrinogenkonzentration ergaben bei übereinstimmender Kurvenform mit

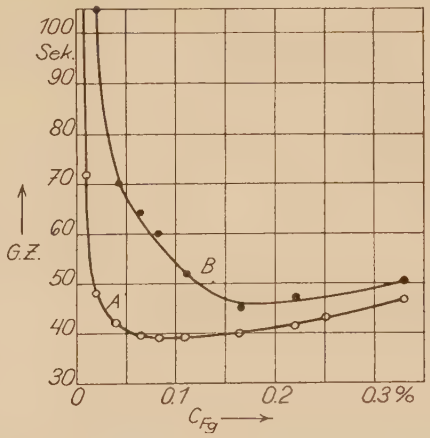


Fig. 1. Gerinnungszeit in Abhängigkeit von der Fibrinogenkonzentration.
Kurve A: Gerinnungsverlauf im gereinigten System.
Kurve B: Gerinnungsverlauf bei 0,7 Proz. Serumalbumin im System.

[2]) Der Befund erinnert an Untersuchungen von Schmitz (26). Die von ihm aus Fibrin extrahierte Proteinase vermag zuvor auf 56° erhitztes Fibrin etwa im selben Maße anzugreifen, wie es hier durch Thrombin geschieht. Möglicherweise handelt es sich in beiden Fällen um dasselbe proteolytische Ferment.

den Untersuchungen von Wöhlisch, Diebold und Kiderlen (30) kürzeste Gerinnungszeit bei 0,07 Proz. Fibrinogen und erst unterhalb dieser Fibrinogenkonzentration deutliche Verlängerung der Gerinnungszeit, während Wöhlisch und Mitarbeiter (30) das Minimum der Gerinnungszeit bei 0,3—0,4 Proz. Fibrinogen gefunden hatten. Die Verlängerung, welche die Gerinnungszeit durch steigende Substratkonzentration von 0,07 bis 0,5 Proz. Fibrinogen erfährt, wurde sehr klein, bisweilen gleich Null gefunden, wie es auch Schmitz (22a) und Quick (31) angeben.

Derselbe Kurvenverlauf mit dem Minimum der Gerinnungszeit bei 0,07 Proz. Fibrinogen wurde auch in Phosphatpuffer bei p_H 6,3 und 6,9 gefunden.

Anders gerichtete Versuche von Wöhlisch und Neugschwender (32), die ebenfalls mit Thrombinlösungen aus Trockenpulver durchgeführt wurden, deuteten bereits auf ein Minimum der Gerinnungszeit bei etwa 0,05 Proz. Fibrinogen hin. Da Wöhlisch, Diebold und Kiderlen dagegen bei ihren Messungen mit eiweißreichen Rohthrombinlösungen gearbeitet hatten, bestand die Möglichkeit, daß die Verschiebung des Minimums der Gerinnungszeit auf eine Reinigung des Systems von Ballasteiweißstoffen zurückzuführen war. Die bisherigen Versuche ergaben jedoch selbst bei Zusatz von Serumalbumin bis zu Konzentrationen von 0,7 Proz. im Gerinnungssystem und auch bei Zusatz von Serumglobulin eine nur geringe Verlagerung des Minimums der Gerinnungszeit nach höheren Fibrinogenkonzentrationen, die nicht ausreicht, um das von Wöhlisch, Diebold und Kiderlen gefundene Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit bei 0,3 bis 0,4 Proz. Fibrinogen zu erklären. Eine Deutung für die verschiedenartigen Befunde steht noch aus.

Die Untersuchung des Reaktionsverlaufs in Abhängigkeit von der Fibrinogenkonzentration zeigte auch, daß in dem verwendeten gereinigten Gerinnungssystem bei der Bestimmung der Thrombinfibrinausbeuten sicher eine quantitative Erfassung des Fibrinogens erfolgte. Beim Übergang vom Optimum der Fibrinogenkonzentration bis zu 0,01 Proz. Fibrinogen wurde eine Verlängerung der Gerinnungszeit auf nur etwa das Doppelte bis maximal Dreifache beobachtet. Nach der von Wöhlisch, Diebold und Kiderlen aufgefundenen Gesetzmäßigkeit war dagegen eine Deutung der Presnell'schen Versuche noch dahingehend möglich, daß durch das Zusammenwirken der im Verlauf der Gerinnung ständig abnehmenden Fibrinogenkonzentration und der inaktivierenden Adsorption des Thrombins an das Fibrin die Gerinnungszeit der letzten Fibrinogenanteile so stark verlängert war, daß sie nicht mehr erfaßt wurden. Die bei Fibrinogenkonzentrationen von nur 0,01 Proz. noch beobachtete Gerinnung widerlegt die Annahme von Jaques (7) über die zu 0,017 mg N/ccm bestimmte Löslichkeit des Fibrins.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen über die Abhängigkeit der Gerinnungszeit von der Fibrinogenkonzentration konnte auch eine Erklärung gegeben werden für die scheinbaren Widersprüche der Ergebnisse verschiedener Fibrinogenbestimmungsmethoden, welche vollkommene Gerinnung des rekalzifizierten Oxalatplasmas nach weniger als 1 Stunde angeben (33, 34, 35, 36), und den hier beobachteten Gesamtgerinnungszeiten von Fibrinogenlösungen durch Thrombinzusatz, welche sich über 10 und mehr Stunden erstrecken. Die angegebenen Methoden arbeiten mit Plasmaverdünnungen auf das 20- bis 50fache, und in einer Nachprüfung der Methode von Baumann (33) konnte tatsächlich vollständige Gerinnung nach 30 bis 45 Minuten beobachtet werden. Dieser Effekt ist ganz offenbar auf die Verdünnung zurückzuführen, die so groß ist, daß ein beträchtlicher Teil des Fibrinogens der Bestimmung entgehen muß. Schon Barrat (37) machte die Beobachtung, daß es bei 0,75 Plasma-Proz. im System, d. h. bei einer Fibrinogenkonzentration von 0,003 Proz. (wenn man den Fibrinogengehalt des Plasmas zu 0,4 Proz. annimmt), nicht mehr zur Fibrinbildung kommt, was mit meinen Beobachtungen an dem System gereinigtes Fibrinogen + Thrombin etwa übereinstimmt. Die Ausgangskonzentrationen betrugen bei diesen Methoden aber nur 0,02 bzw. 0,013 bzw. 0,008 Proz. Fibrinogen.

4. Fibrinolyse von Fibrinen aus gereinigten Rinderfibrinogenlösungen und ihre Beeinflussung durch Serumglobulin und Serumalbumin.

Anläßlich der Fällung des Fibrinogens aus Rinderoxalatplasma durch $^1/_5$ Sättigung mit Ammoniumsulfat wurde gefunden, daß mit steigender Reinigung des Fibrinogens von anderen Plasmaproteinen die nach der Gerinnung mit Thrombin erhaltenen Fibrine einer immer schnelleren Fibrinolyse unterliegen. Die Fibrine aus Fibrinogenlösungen der ersten Ammoniumsulfatfällung zeigten verschieden lange Lysezeiten, die bei 37° zwischen 6 Tagen und über 4 Wochen lagen, nach der dritten Ammoniumsulfatfällung des Fibrinogens wurden dagegen mit Thrombin Fibrine erhalten, welche stets nach 3 Tagen

völlig aufgelöst waren. Diese Beobachtungen legten die Vermutung einer schrittweisen Entfernung von Hemmungskörpern der Fibrinolyse nahe, und es wurde versucht, ob durch Zusatz von Serumglobulin oder Serumalbumin zu reinen Fibrinogenlösungen mit Thrombin wieder schwerlysierende Fibrine erhalten werden konnten. Da die Fällungsbedingungen mit Ammoniumsulfat zunächst im wesentlichen eine Mitfällung von Globulin wahrscheinlich machten, wurden die ersten Versuche durch Zusatz von Serumglobulin und erst nach deren negativem Ausfall mit Serumalbumin vorgenommen.

Die Darstellung des Serumglobulins erfolgte aus klar zentrifugiertem Pferdeserum durch Halbsättigung mit Ammoniumsulfat und einmalige Umfällung des erhaltenen Niederschlags. Aus dem Filtrat der Globulinfällung wurde durch Ganzsättigung mit Ammoniumsulfat Serumalbumin abgeschieden. Nach Aufnehmen des Niederschlags in Wasser wurden durch Halbsättigung mit Ammoniumsulfat Globulinreste entfernt, das Filtrat abermals mit Ammoniumsulfat ganzgesättigt. Albumin- und Globulinniederschläge wurden in 0,9proz. Kochsalzlösung gelöst und bis zur NH_3-Freiheit gegen 0,9proz. Kochsalzlösung dialysiert.

Aus Tabelle IV geht hervor, daß Serumglobulin die Fibrinolyse nicht verzögert, sondern

Tabelle IV. Einwirkung von Serumglobulin und Serumalbumin auf die Lysegeschwindigkeit von Fibrinen.

	Gerinnungssystem	G.Z. (Sek.)	L.Z. (Tage)	rel. L.Z.
I.	1. 0,5 ccm Fg. + 0,5 ccm 0,9 proz. NaCl + 0,5 ccm Th.	25	2	1
	2. 0,5 ccm Fg. + 0,4 ccm 0,9 proz. NaCl + 0,1 ccm S. G. + 0,5 ccm Th.	25	$1^1/_2$	0,75
	3. 0,5 ccm Fg. + 0,4 ccm 0,9 proz. NaCl + 0,1 ccm S. A. + 0,5 ccm Th.	25	15	7,5
II.	1. 0,5 ccm Fg. + 0,5 ccm 0,9 proz. NaCl + 0,5 ccm Th.	22	$2^1/_2$	1
	2. 0,5 ccm Fg. + 0,5 ccm S. A. + 0,5 ccm Th.	23	>35	>14

I. Konzentration in der Gesamtlösung: Fibrinogen 0,43 Proz., Serumglobulin 0,18 Proz., Serumalbumin 0,12 Proz.
II. Konzentration in der Gesamtlösung: Fibrinogen 0,266 Proz., Serumalbumin 0,33 Proz.

im Gegenteil beschleunigt. Durch Zusatz von Serumalbumin wurden dagegen in allen Fällen nach Thrombinzusatz Fibrine erhalten, welche gegenüber der albuminfreien Kontrolle stark verlängerte Lysezeiten aufweisen. In einer späteren Versuchsreihe mit neu, aber in gleicher Weise wie in den ersten Versuchen dargestelltem Serumglobulin wurde gefunden, daß diese Eiweißfraktion ebenfalls die Fibrinolyse zu hemmen vermag. Die Verlängerung der Lysezeit gegenüber der globulinfreien Kontrolle betrug mehr als das Dreifache. Der verschiedenartige Ausfall der Versuche kann wohl darauf zurückgeführt werden, daß die Ausfällung der Globuline durch Halbsättigung mit Ammoniumsulfat eine zur Charakterisierung der Eigenschaften von Globulinlösungen nur sehr unzureichende Methode darstellt, indem durch sie sowohl die häufig als lytisch wirksam erkannten Euglobuline [Hedin (38, 39), Rosenmann (40)] als auch die Pseudoglobuline, welche in ihren Eigenschaften bereits zur Albuminfraktion weisen, ausgefällt werden. So konnte Hedin durch $^1/_3$ Sättigung mit Ammoniumsulfat aus Serum ein proteolytisch wirksames „Globulinenzym" gewinnen, dessen Wirkung bereits durch die bei $^1/_3$ bis $^1/_2$ Sättigung mit Ammoniumsulfat ausfallende Globulinfraktion gehemmt wird. Bei einer Darstellung von Serumglobulin durch Halbsättigung mit Ammoniumsulfat wird also das Vorherrschen der einen oder anderen Wirksamkeit von Darstellung zu Darstellung wechseln müssen.

Aus den Versuchen ergibt sich als sehr wahrscheinlich, daß die Hemmung der Fibrinolyse von Fibrinen nach einmaliger Ammoniumsulfatfällung des Fibrinogens begründet ist in einer unspezifischen Adsorption des proteolytischen Ferments an das noch in der Lösung befindliche schwer spaltbare Eiweiß der Albumin- und Pseudoglobulinfraktion. Seiner Wirkung nach ist also sein Einfluß auf die Fibrinolyse derselbe wie auch auf die Trypsinverdauung, wo er schon vor langem beobachtet wurde [z. B. Hedin (41)]. Auch Rosenmann (42) hat in seinem aus Serum, Exsudaten und Organpreßsäften durch $^1/_2$ Sättigung mit Ammoniumsulfat oder durch Dialyse gewonnenen wasserlöslichen Thromboligin vermutlich denselben die Fibrinolyse hemmenden Faktor vorliegen.

Ob unter Umständen die beschleunigte Fibrinolyse der Fibrine aus reinen Rinderfibrinogenlösungen bedingt ist durch eine Reinigung von dem von Schmitz (43) beschriebenen niedermolekularen Trypsin-Inhibitor des Blutes läßt sich schwer entscheiden.

Jedenfalls darf aus den Beobachtungen wohl mit Sicherheit der Schluß gezogen werden, daß das Nichtlysieren von Rinderfibrinen nach einmaliger Kochsalzfällung des Fibrinogens nicht auf einer Besonderheit des Rinderfibrinogens beruht, sondern auf der im Verhältnis zu Pferdefibrinogenlösungen stärkeren Verunreinigung mit Pseudoglobulin-Albumin, deren Mitausfallen dadurch erleichtert ist, daß Rinderfibrinogen erst bei 55 proz. Sättigung des Plasmas mit Kochsalz auszufallen beginnt. Der Albumin-Globulinquotient des Rinderserums wurde sowohl nach Untersuchungen von Hammarsten (44) als auch Robertson (45) größer als der des Pferdeserums gefunden. Die Differenzen sind jedoch so gering, daß sie hier nicht für das unterschiedliche Verhalten von Rinder- und Pferdefibrinen verantwortlich gemacht werden sollen. Nach Finzi (46) ist der Antitrypsingehalt im Serum des Rindes besonders hoch; Schmitz (43b) stellt seinen niedermolekularen Trypsin-Inhibitor aus Rinderblut dar, während proteolytisch wirksame Substanzen stets aus Pferdeplasma dargestellt wurden.

Eine befriedigende Deutung für das verschiedenartige Verhalten der Eiweißkörper des Pferde- und Rinderplasmas steht noch aus.

III. Proteolytische Wirksamkeit von Thrombinlösungen.

Versuche zur Trennung von Gerinnungsaktivität und proteolytischer Aktivität.

1. Nachweis der proteolytischen Wirksamkeit.

Die Beobachtung der in gereinigten Systemen beschleunigten Fibrinolyse hatte die Vermutung sehr stark auf das Vorhandensein eines proteolytischen Ferments in den verwendeten Thrombinlösungen gelenkt.

Im folgenden wurden deshalb Fibrine nach dem Waschen mit 0,9proz. Kochsalzlösung einerseits in Thrombinlösung, andererseits in 0,9proz. Kochsalzlösung gebracht. Die in Thrombin suspendierten Fibrine erfuhren schnelle Fibrinolyse. Waren sie bereits völlig aufgelöst, so war in der Kontrollprobe noch keine Spur eines Angriffs zu beobachten. Die proteolytische Wirksamkeit kam nicht nur einem Thrombinpräparat zu, sondern konnte an sämtlichen 6 zur Zeit im Institut vorhandenen Präparaten nachgewiesen werden.

Tabelle V. Einwirkung von Thrombin auf Fibrin.

	L. Z. (Tage) v	rel. L. Z. v
1a. Fibrin (33,5 mg E.) in 5 ccm Th. Nr. 0	3	1
1b. Fibrin (33,5 mg E.) in 5 ccm 0,9 % NaCl	>9	>3
2a. Fibrin (13,2 mg E.) in 2 ccm Th. Nr. 6	2	1
2b. Fibrin (13,2 mg E.) in 2 ccm 0,9 % NaCl	12	6

Die Gewinnung der Fibrine geschah, wie im methodischen Teil beschrieben, durch Aufwickeln auf einen Glasstab.

Zum selben Ergebnis führten auch Versuche, die in gepufferter Lösung vom p_H 6,7 ausgeführt wurden (m/30—m/45 Phosphatpuffer im System).

Nach der Auflösung des Fibrins koagulieren die erhaltenen Lösungen beim Erhitzen auf 56—57°, also nur 2—3° höher als eine Fibrinogenlösung. Im Gegensatz zu der klebrig-körnigen Ausfällung des Fibrinogens ist die des neuen Eiweißkörpers jedoch feinflockig. Er fällt erst bei Ganzsättigung mit Kochsalz oder Halbsättigung mit Ammoniumsulfat aus. Nach einer Schätzung der beim Erhitzen auf 57° ausgefällten Menge macht der entstandene Eiweißkörper von Globulincharakter einen großen Teil des abgebauten Fibrins aus. Das gleiche Ergebnis wurde auch erhalten, wenn das dem Fibrin zugesetzte Thrombin besonders stark fibrinolytisch wirksam war. Eiweißkörper von höherem Koagulationspunkt konnten nicht oder nur in außerordentlich geringer Menge im Fibrinautolysat beobachtet werden.

Die Proteolyse geht jedoch sicher über das beobachtete Globulin hinweg auch weiter bis zu unkoagulablen Anteilen. In neuerer Zeit konnten solche von verschiedenen Autoren beobachtet werden. Hougardy (47) fand beim Selbstabbau von Handelsfibrin Aminosäuren und Polypeptide, Schmitz (26) bei der Autolyse von Plasmafibrin nach 45 Stunden 16 Proz. des Gesamtstickstoffs als nicht durch Trichloressigsäure fällbar und 5,2 Proz. als freien Aminostickstoff, Presnell (2) schließlich alle Abbauprodukte von Eiweißstoffen bis zu Aminosäuren. Ältere Autoren dagegen beschreiben nur das Auftreten von Globulinen bei der Fibrinolyse. Green (48) fand zwei erst durch Ganzsättigung mit Kochsalz ausfällbare Globuline vom Koagulationspunkt 56° und 59—60°, Mills und Ling (5) einen erst bei 75° koagulierenden Körper und keine Zunahme des Nichteiweißstickstoffs, Hirose (6) ein bei 65° koagulierendes, erst durch Ganzsättigung mit Kochsalz fällbares Globulin. Nach allen Autoren bewirkt Neuzusatz von Thrombin keine Gerinnung.

Nachdem gezeigt worden war, daß die Thrombinpräparate tatsächlich fibrinolytische Wirksamkeit besitzen, sollten weitere Versuche der Entscheidung dienen, ob es sich um zufällige Verunreinigungen durch ein proteolytisches Ferment handelt oder ob Thrombin- und proteolytische Wirksamkeit gekoppelt sind.

Dieser zuerst von Nolf (3) geäußerten Ansicht schloß sich in neuerer Zeit Hougardy (4) an. Er glaubte nachweisen zu können, daß nur diejenigen Faktoren, die den Gerinnungsvorgang als solchen zu beeinflussen vermögen, auch auf die Lösung des Fibrins Einfluß haben. Auch nach Mills und Ling (5) sowie Hirose (6) ist die Gerinnung des Fibrinogens nur ein Glied des gesamten, Gerinnung und Wiederauflösung um-

fassenden Vorgangs. Presnell (2) spricht Thrombin unmittelbar als spezifisch auf Fibrinogen eingestelltes proteolytisches Ferment an und Jaques (7) hält die fibrinolytische Wirksamkeit seines gereinigten Mellanby-Thrombinpräparats für eine Thrombineigenschaft.

Diesen Untersuchungen an dem isolierten System Thrombin-Fibrinogen reihen sich jene an, welche auf Grund der Spezifität der die Gerinnung fördernden und hemmenden Stoffe zu der Überzeugung kommen, daß die Blutgerinnung ein spezifisch proteolytischer Prozeß sei. Im Mittelpunkt steht hier die von mehreren Forschern beobachtete Gerinnung des Vollbluts [Waldschmidt-Leitz, Stadler und Steigerwaldt (49)] oder Plasmas durch Trypsin, auch durch kristallisiertes Northrop-Trypsin. Mellanby und Pratt (50) sowie Ferguson (51) sehen seine Wirkung in einer Aktivierung der Thrombokinase. Eagle (52, 53) stellt, da er gleichartige Aktivierung des Prothrombins durch Trypsin, proteolytisch wirksame Schlangengifte und Ca^{++} + Blutplättchenemulsion findet, die Arbeitshypothese auf, daß das System Ca^{++}+ Plättchenfaktor ein proteolytisches Ferment darstelle. Aus Prothrombin und diesem aktivierenden Ferment entsteht das proteolytische Ferment Thrombin. Seine Wirkungsweise wird gleichgesetzt derjenigen des Papains und proteolytisch wirksamer Schlangengifte, welche ebenfalls Fibrinogen zum Gerinnen zu bringen vermögen. Kühnau und Morgenstern (54) glauben auf Grund der Beeinflußbarkeit der Thrombinwirkung durch Glutathion, daß das Thrombin ein dem Kathepsin nahestehendes proteolytisches Ferment sei.

Keine dieser Arbeiten vermag indessen mehr zu liefern als eine aus Analogieschlüssen abgeleitete Vermutung über die Art der Aktivierung und der Wirkung des Gerinnungsferments. Es fehlt bis jetzt noch der direkte Beweis, durch welchen das Thrombin in die Reihe der typisch proteolytischen Fermente eingereiht werden könnte. Rein äußerlich unterscheidet sich ja die Thrombinwirkung deutlich von derjenigen einer klassischen Protease. Es ist jedoch durchaus möglich, daß — wie schon Waldschmidt-Leitz (49) betonte — lediglich der chemische Umsatz bei der Gerinnung so gering ist, daß er durch die bisherigen Methoden noch nicht erfaßt werden konnte. Auch die Auffassung des Gerinnnungsvorganges als Denaturierung und die Bestätigung dieser Hypothese durch die aus dem N-Gehalt ermittelte praktisch völlige Gleichheit der Ausbeuten an Hitze- und Thrombinfibrin aus einer Fibrinogenlösung schließt nicht aus, daß bereits hier eine wohldefinierte chemische Reaktion am Fibrinogenmolekül eingesetzt hat [vgl. dazu C. L. A. Schmidt (55)].

2. Gerinnung und Fibrinolyse in Gegenwart von Heparin.

Verschiedene am hiesigen Institut angestellte Versuche [Wöhlisch und Jühling (56)] hatten die Möglichkeit einer Aufhebung der Thrombingerinnung des Fibrinogens durch Heparin gezeigt.

Die ersten Experimente zur isolierten Beobachtung der lytischen Komponente in einem nicht mehr durch Thrombin gerinnbaren System wurden deshalb mit Heparin vorgenommen (Tabelle VIa).

Tabelle VIa.

	G. Z. (Sek.)	rel. G. Z.
1proz. Lösung von Heparin (Kahlbaum) in 0,9 Proz. NaCl-Lösung. Konzentration in der Gesamtlösung: Fibrinogen 0,40 Proz., Serumglobulin 0,17 Proz., Serumalbumin 0,11 Proz., Fibrinogen nach dreimaliger Fällung durch $^1/_5$ Sättigung mit $(NH_4)_2SO_4$.		
1. 0,5 ccm Fg. + 0,5 ccm 0,9 proz. NaCl + 0,1 ccm 0,9 proz. NaCl. + 0,5 ccm Th. . . .	28	1
2. 0,5 ccm Fg. + 0,5 ccm 1 proz. Heparinlösung + 0,1 ccm 0,9 proz. NaCl + 0,5 ccm Th.	48	1,7
3. 0,5 ccm Fg. + 0,5 ccm 1 proz. Heparinlösung + 0,1 ccm S. G. + 0,5 ccm Th.	48	1,7
4. 0,5 ccm Fg. + 0,5 ccm 1 proz. Heparinlösung + 0,1 ccm S. A. + 0,5 ccm Th.	600	21
Dagegen ergab sich nach nur einmaliger Fällung des Fibrinogens aus Plasma durch $^1/_5$ Sättigung mit Ammoniumsulfat:		
1. 0,5 ccm Fg. + 0,5 ccm 0,9 proz. NaCl + 0,5 ccm Th.	30	1
2. 0,5 ccm Fg. + 0,5 ccm 1 proz. Heparinlösung + 0,5 ccm Th.	120	4
Im Plasma endlich (sowohl im Oxalatplasma als auch in durch Dialyse gegen 0,9 proz. NaCl oxalatfrei dialysiertem Plasma):		
1. 0,5 ccm Plasma + 0,5 ccm 0,9 proz. NaCl + 0,5 ccm Th.	30	1
2. 0,5 ccm Plasma + 0,5 ccm 1 proz. Heparinlösung + 0,5 ccm Th.	∞	∞

Bei längerer Kontaktzeit zwischen Fibrinogen und Albumin vor Thrombinzusatz wurde die Gerinnungszeit weder im Kontrollversuch noch im Heparinversuch verändert gefunden. Dagegen führt ein länger dauernder Kontakt zwischen Thrombin und Albumin vor Ansatz des Gerinnungsversuchs zu starker Verzögerung, bei Zusatz von Heparin zu völliger Aufhebung der Gerinnung. Es wurden diese Befunde in Übereinstimmung mit den bereits von Quick (57) gemachten Angaben gefunden. Als Beleg diene der in Tabelle VIb zusammengefaßte Versuch:

Tabelle VIb.

	G.Z. (Sek.)	rel. G. Z.
1. 0,5 ccm Fg. + 0,1 ccm 0,9 proz. NaCl + 0,5 ccm 0,9 proz. NaCl + 0,5 ccm Th. . . .	25	1
2. 0,5 ccm Fg. + 0,1 ccm 0,9 proz. NaCl + 0,5 ccm0,6 proz. Heparinlösung + 0,5 ccm Th.	40	1,6
3. 0,5 ccm Fg. + 0,1 ccm S.A. (K.Z. 0′) + 0,5 ccm 0,9 proz. NaCl + 0,5 ccm Th.	25	1
4. 0,5 ccm Fg. + 0,1 ccm S.A. (K.Z. 0′) + 0,5 ccm 0,6 proz. Heparinlösung + 0,5 ccm Th.	150	6,0
5. 0,5 ccm Fg. + 0,1 ccm S.A. (K.Z. 45′) + 0,5 ccm 0,9 proz. NaCl + 0,5 ccm Th. . . .	30	1,2
6. 0,5 ccm Fg. + 0,1 ccm S.A. (K.Z. 45′) + 0,5 ccm 0,6 proz. Heparinlg. + 0,5 ccm Th. .	135	5,4
Aber:		
7. 0,5 ccm Fg. + 0,5 ccm 0,9 proz. NaCl + (K.Z. 35′) 0,1 ccm	465	18,6
8. 0,5 ccm Fg. + 0,5 ccm 0,6 proz. Heparinlösung + (K.Z. 35′) 0,1 ccm	∞	∞

Der Ausfall der Versuche zeigt, daß Heparin im Gegensatz zu seiner Wirkungsweise im Plasma die Gerinnung reiner Fibrinogenlösungen kaum verändert. Als Mittel aus 8 Bestimmungen wurde eine Verlängerung der relativen Gerinnungszeit 1 auf nur 1,5 gefunden.

Auf die Wiederauflösungsgeschwindigkeit der Fibrine wurde Heparin ohne jeden Einfluß gefunden.

Zusatz von Serumglobulin ist ohne Einfluß auf die Gerinnungszeit des Fibrinogens in Gegenwart von Heparin, dagegen führt Serumalbumin zur Entfaltung der bekannten Heparinwirkung. Es stimmen diese Befunde überein mit den Anschauungen, die von Quick (31, 56) und bereits von Howell (58, 59) über die Wirkungsweise des Heparins dargelegt wurden. Danach ist das Heparin kein wahres Antithrombin; erst durch Reaktion mit einem Bestandteil der Albuminfraktion (dem normalen Antithrombin des Plasmas und Serums) kommt es zur Entfaltung der Antithrombinwirksamkeit. In diesem Zusammenhang scheint eine Arbeit von Brinkhous (60) erwähnenswert, wonach Heparin auch erst bei Gegenwart eines noch unbekannten Plasmabestandteils als Antiprothrombin wirksam ist. Es wird dort die Vermutung der Identität dieses Plasmabestandteils mit Howells „Pro-Antithrombin" ausgesprochen.

3. Gerinnung und Fibrinolyse in Gegenwart von Hirudin.

Ein Präparat der Firma Heyl & Co. vorm. Dr. Fränkel und Dr. Landau bewirkte in 0,9proz. Kochsalzlösung gelöst unmittelbar nach Ankunft in reinen Fibrinogenlösungen eine Verlängerung der Gerinnungszeit auf nur das 12fache.

Die Gerinnungsversuche (mit etwa 0,4proz. Fibrinogenlösung) waren folgendermaßen angesetzt:

1. 0,5 ccm Fg. + 0,5 ccm 0,9 proz. NaCl + 0,5 ccm Th.
2. 0,5 ccm Fg. + 0,5 ccm 0,33 proz. Hirudinlsg. + 0,5 ccm Th.

Die Lysezeiten der Fibrine wurden bei Hirudingegenwart gegenüber dem Nullversuch schwach verlängert gefunden. Sie sind vermutlich darauf zurückzuführen, daß Hirudin selbst ein proteolytisches Substrat ist.

Auch ein noch im Institut vorhandenes, allerdings vermutlich älteres Hirudinpräparat der Firma Dr. Schuchardt verlängerte in analogem Ansatz die Gerinnungszeit nur um das 6,5fache; bei geringerer Thrombinkonzentration im System ergab sich stärkere Verzögerung der Gerinnung. Eine derartige Abhängigkeit der Hirudinwirkung von der Thrombinkonzentration konnten ja in genaueren Untersuchungen schon Mellanby (61) und Barrat (62), die als einzige außer Gratia (63) den Einfluß des Hirudins auf die zweite Phase der Blutgerinnung untersuchten, feststellen. Mit so geringen Thrombinkonzentrationen, wie sie notwendig sein mußten, um durch Hirudin in ihrer Wirkung ausgeschaltet zu werden, konnten wir indessen nicht arbeiten, da sonst die fibrinolytische Wirksamkeit des Thrombins nicht mehr beobachtet werden konnte. Die Zahl unserer Versuche reicht einstweilen nicht aus, um sicher zu entscheiden, ob Hirudin tatsächlich nur außerordentlich kleine Mengen fertigen Thrombins zu neutralisieren vermag oder ob die uns zur Verfügung stehenden Präparate unzureichend waren.

Weder durch Zusatz von Heparin noch Hirudin zum Gerinnungssystem war es also möglich, die proteolytische Aktivität der Thrombinlösungen isoliert zu beobachten.

4. Einfluß höherer Temperatur auf Thrombinlösungen.

Zunächst wurde der Einfluß höherer Temperatur auf die Gerinnungs- und Proteasen-

komponente von Thrombinlösungen untersucht. Thrombinlösungen wurden $^1/_2$ Stunde auf 57° erhitzt und dann ihre Aktivität an Fibrinogenlösungen und Fibrinen bestimmt.

Tabelle VIIa. Temperatureinfluß auf die Gerinnungskomponente von Thrombinlösungen.

	G. Z. (Sek.)	Rel. G. Z.
1a. 0,5 ccm Th. Nr. 6 + 0,5 ccm Fg. .	15	1
1b. 0,5 ccm Th. Nr. 6, $^1/_2$ Stde. 57° + 0,5 ccm Fg.	430	29
2a. 0,5 ccm Th. Nr. 6*) + 0,5 ccm Fg.	20	1
2b. 0,5 ccm Th. Nr. 6, $^1/_2$ Stde. 57° + 0,5 ccm Fg.	360	18

*) Das Thrombin wurde gegen Wasser dialysiert; nach Abzentrifugieren vom ausgefallenen Niederschlag wurde die Lösung vor dem Erhitzen wieder auf 0,9 Proz. NaCl-Gehalt gebracht.

Die Gerinnungsaktivität von Thrombinlösungen wurde durch $^1/_2$stündiges Erhitzen auf 57° sehr stark geschädigt, wie schon Howell (64), Mellanby (11) und in eingehenderen Untersuchungen Kuwashima (65) fanden. Die Gerinnungszeiten mit Fibrinogen wurden um das 20- bis 100fache verlängert gefunden. In drei Fällen konnte beobachtet werden, daß vor dem Erhitzen gegen Wasser dialysierte und damit eiweißärmer gewordene Thrombinlösungen durch das Erhitzen eine geringere Schädigung ihrer Aktivität erfahren.

Tabelle VIIb. Temperatureinfluß auf die Proteasenkomponente von Thrombinlösungen.

	L. Z. (Tage)	Rel. L. Z.
1a. Fibrin (33,5 mg E.) + 5 ccm 0,9 proz. NaCl	15	3
1b. Fibrin (33,5 mg E.) + 5 ccm Th. Nr. 7	5	1
1c. Fibrin (33,5 mg E.) + 5 ccm Th. Nr. 7, $^1/_2$ Stde. 57°	5	1
2a. Fibrin (13,2 mg E.) + 2 ccm 0,9 proz. NaCl	12	6
2b. Fibrin (13,2 mg E.) + 2 ccm Th. Nr. 6	2	1
2c. Fibrin (13,2 mg E.) + 2 ccm Th. Nr. 6, $^1/_2$ Stde. 57°	3	1,5

Der proteolytisch wirksame Faktor erfährt durch Temperaturen von 57° keine oder nur eine sehr geringe Schädigung. Diese Stabilität steht im Gegensatz zu Beobachtungen von Schmitz (26) und Rosenmann (66). Schmitz fand für seine Proteinase aus Plasmafibrin völlige Inaktivierung durch 1stündiges Erhitzen auf 60°, Rosenmann eine Vernichtung seines im Fibrinautolysat vorhandenen Thrombolysins schon bei 50°.

Eine Einwirkung des Thrombins auf zuvor während $^1/_2$ Stunde auf 56° erhitztes Fibrin oder auf Hitzefibrin konnte mit bloßem Auge nicht beobachtet werden. Dagegen war in quantitativen Versuchen ein geringer Angriff festgestellt worden.

5. Temperaturabhängigkeit von Gerinnung und Fibrinolyse.

Vergleichende Bestimmungen der Gerinnungsaktivität und der proteolytischen Aktivität bei Zimmertemperatur und bei 37° ergaben für beide Faktoren ein stark unterschiedliches Verhalten.

Versuch:

Eingesetzt wurden stets 0,5 ccm Thrombinlösung + 0,5 ccm Fibrinogenlösung. In einer Horizontalen der Tabelle sind jeweils die Gerinnungszeiten dieser Mischung und die Lysezeit des gebildeten Gerinnsels aufgenommen. Die Thrombinlösungen stammen aus 10 verschiedenen Trockenpräparaten. Die Versuche von Th. Nr. 5 bis Th. Nr. 10 wurden mit derselben Fibrinogenlösung vorgenommen. Fibrinogenkonz. im System = 0,45 Proz.

Tabelle VIII. Gerinnungsaktivität und Lyseaktivität von Thrombinlösungen bei Zimmertemperatur und bei 37°.

Thrombin Nr.	G.Z. (Sek.) 37°	G.Z. (Sek.) 18°	G.Z. 18° / G.Z. 37°	L.Z. (Tage) 37°	L.Z. (Tage) 18°	L.Z. 18° / L.Z. 37°
4	14	17	1,2	0,75	6	8,0
5	16	18	1,1	0,83	4	4,8
6	15	15	1,0	2,0	8	4,0
7	17	22	1,3	2,2	14	6,3
8	60	70	1,2	4	31	7,7
9	20	24	1,2	3,2	11	3,4
10	33	40	1,2	6	>38	>6,3
11	75	75	1,0	5	38	7,6
12	28	40	1,4	3,2	8	2,5
13	12	20	1,7	1,87	5	2,7
			1,2			5,3

Es fällt sofort die starke Temperaturabhängigkeit der Proteasenwirkung auf im Gegensatz zu dem nur sehr geringen Einfluß der Temperatur auf den Vorgang der Gerinnung im Bereich von 18—37°. Konstante Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Temperaturgebiet wurde schon häufig beobachtet, während andere wieder ein deutliches Optimum bei 37° fanden [Literatur siehe bei Wöhlisch, Diebold und Kiderlen (30)].

Auch aus den von Wöhlisch, Diebold und Kiderlen aufgestellten Kurven ergibt sich selbst im Optimum der Fibrinogenkonzentration für

$$\frac{\text{G. Z. } 18^0}{\text{G. Z. } 37^0}$$

nur ein Wert von 1,5.

Das verschiedenartige Verhalten der beiden wirksamen Faktoren in Thrombinlösungen weist stark darauf hin, daß die Protease dem Thrombinpräparat als Verunreinigung anhaftet, daß also nicht ein einheitliches, Gerinnung und Wiederauflösung bewirkendes Agens vorliegt. Allerdings ist zu bedenken, daß sich die Beobachtungen der Gerinnungsgeschwindigkeit und der Lysegeschwindigkeit auf verschiedenartige Anzeichen beziehen. Was bei der Gerinnung sichtbar in Erscheinung tritt, ist wohl als Folgereaktion der Thrombinwirkung aufzufassen. Der niedrige Temperaturkoeffizient dieses Vorgangs ist wahrscheinlich so zu deuten, daß die Geschwindigkeit der Diffusion der zum Gerinnsel zusammentretenden Fibrinteilchen der begrenzende Faktor ist. Solche niederen Temperaturkoeffizienten sind jedenfalls kennzeichnend für Reaktionen im heterogenen Medium. Auch die Annahme einer mit steigender Temperatur größeren Löslichkeit des Fibrins bei normaler Erhöhung der Reaktionsfähigkeit des Ferments ließe sich unter Umständen zur Deutung der fast konstanten Reaktionsgeschwindigkeit der Gerinnung im Bereich von 18—37° heranziehen [Mellanby (11)].

6. Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf Gerinnung und Fibrinolyse.

Auf der Suche nach Unterscheidungsmerkmalen wurde das p_H-Optimum von Gerinnung und Fibrinolyse bestimmt.

Fig. 2 stellt die in verschiedenen Pufferlösungen gemessenen Werte der Gerinnungszeit von Fibrinogen mit Thrombin als Funktion der p_H-Werte dar.

Die Versuche mit Veronalazetatpuffer zeigen, daß sich die Gerinnung noch ohne wesentliche Verzögerung bis weit in das alkalische Gebiet hinein erstreckt. Diese Beobachtung konnte in Glykokollpuffer bestätigt werden. Die oberhalb von p_H 9 erhaltenen Gallerten sind klar. (Ein Vergleich mit der pufferfreien Kontrollprobe zeigte, daß Glykokoll einen deutlich fördernden Einfluß auf die Gerinnung ausübt. Kontrollprobe vom p_H 6,5: G.Z = 25″; in Glykokollpuffer bei p_H 8,2, dagegen G.Z. = 11″.)

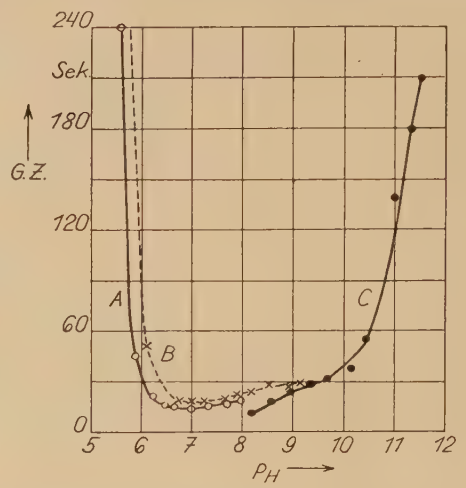


Fig. 2. p_H-Optimum der Gerinnung.
Kurve A: m/45 Phosphatpuffer;
Kurve B: Veronalazetatpuffer [Michaelis (67)];
Kurve C: m/30 Glykokollpuffer;
Gerinnungssystem: 0,5 ccm Fg. + 0,5 ccm Pufferlösung + 0,5 ccm Th.; Zimmertemp.

Fibrinogenlösungen bilden schon allein mit Glykokollpuffer bei einem $p_H > 10$ wasserklare Gallerten, welche allerdings erst nach einigen Stunden auftreten, während die bei Thrombinzusatz erhaltenen Gerinnungszeiten bis zu p_H 11,5 $3^1/_2$ Min. nicht übersteigen. Ohne Thrombin wurde bei p_H 10,4—11,5 die Bildung dieser Gallerten nach 2—4 Stunden beobachtet, bei einem $p_H > 12$ in länger als 24 Stunden oder überhaupt nicht mehr. Auch die Gerinnung mit Thrombin ist oberhalb von p_H 12 unsicher. Die ohne Thrombinzusatz erhaltenen Gallerten waren bei 37° über 11 Tage stabil, ebenso wie es auch für die Thrombinfibringallerten in diesem p_H-Bereich gilt.

Das p_H-Optimum der Gerinnung liegt bei p_H 6,6—7,0. Es ist jedoch nach dem Alkalischen hin nicht scharf begrenzt, so daß sich von p_H 6,5 bis 9 eine breite Zone weitgehender Gleichheit der Gerinnungszeit erstreckt. Im Gegensatz dazu hatten Kugelmaß (68) und Rabinowich (69) gefunden, daß es oberhalb von p_H 8 nicht mehr zur Gerinnung komme, Kuwashima (65) kann das Auftreten der Gerinnung nur zu p_H 7,2 beobachten, und auch Dykerhoff (70) findet bei p_H 7,7 keine Gerinnung des $MgSO_4$-Plasmas mit Thrombin mehr. Die Optima der Gerinnung wurden von den Autoren ebenfalls zu p_H 6,6—7,0 bestimmt. Gerinnungen in stark alkalischem Gebiet beobachteten schon Howell (71) und Barrat (72), die auf die strukturlosen Gele hinwiesen, welche man hier aus Firbinogenlösungen bei Thrombinzusatz erhält. Jedoch konnten sie noch keine Angaben über die Wasserstoffionenkonzentration in ihren Lösungen machen.

Fig. 3 zeigt im Vergleich zu Fig. 2 die Lysezeiten von Fibrinen als Funktion der p_H-Werte (m/30 Phosphatpuffer).

0,5 ccm Fibrinogenlösung wurden mit 0,5 ccm Thrombinlösung zur Gerinnung angesetzt. Nach 10 Stunden wurden die Fibringallerten mit einem Spatel von der Wand des Reagenzglases gelöst und jeweils 1 ccm m/15 Phosphatpuffer zugegeben. Die Bestimmungen der Lysezeit erfolgten bei 37°.

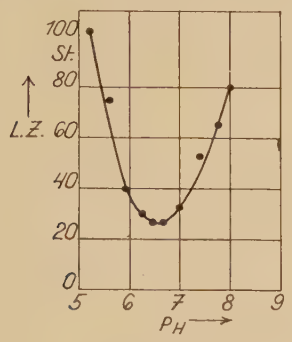


Fig. 3. p_H-Optimum der Fibrinolyse.

Das p_H-Optimum der Fibrinolyse liegt bei p_H 6,2—6,6. Es ist nach dem Alkalischen zu viel schärfer begrenzt als das der Gerinnung. Die Versuche weisen deutlich darauf hin, daß die Protease der verwendeten Thrombinlösungen nicht rein tryptischer Natur sein kann.

Auch Kleinmann und Scharr (73) fanden für die an Kasein gemessene Aktivität der nach Hedin (39) durch $^1/_3$ Sättigung mit Ammoniumsulfat aus Serum ausgefällten Globulinfraktion ein p_H-Optimum von 6—7. Sie erklären ihre Befunde als Mischoptimum aus der von Anfang an ungehemmten katheptischen Aktivität des Serums und der erst durch die Adsorption an den ausfallenden Niederschlag freigelegten tryptischen Aktivität. Gerade die durch $^1/_3$ Sättigung mit Ammoniumsulfat ausfällbare Globulinfraktion macht aber einen großen Teil des Eiweißes der hier verwendeten Thrombinlösungen aus, so daß das gefundene Optimum der Fibrinolyse weitestgehend vergleichbar wird mit den Beobachtungen von Kleinmann und Scharr. Schmitz (26) dagegen fand das Optimum der Fibrinolyse, gemessen am Selbstabbau von Plasmafibrin, zu p_H 8, und auch Rosenmann (40) gibt für das Wirkungsoptimum seines Thrombolysins bei allerdings sehr großer Wirkungsbreite p_H 8 an. Schließlich findet auch Ferranti (74) bei einer der Eagle'schen Thrombindarstellungsmethode sehr nahestehenden Darstellung von Serumtryptase schnellste Fibrinolyse bei p_H 8.

Durch die weitgehende Übereinstimmung des p_H-Optimums von proteolytischer Aktivität und Gerinnungsaktivität ergaben sich keine Möglichkeiten zur getrennten Beobachtung beider Fermentwirkungen.

7. Dialyse und Elektrodialyse von Thrombin.

Cekada (24), ein Mitarbeiter Howells, hatte die Beobachtung gemacht, daß Prothrombin bei der Aktivierung durch Ca^{++} oder bei der Spontanaktivierung durch Dialyse gegen destilliertes Wasser in zwei verschiedene Thrombinmodifikationen übergeht. Er konnte einen wasserlöslichen Anteil, den er als normales Thrombin bezeichnet, von einem wasserunlöslichen, fibrinolytisch wirksamen unterscheiden.

In Anlehnung an Cekadas Versuche wurden Thrombinlösungen aus 5 verschiedenen Trockenpulvern 24 Stunden der Dialyse gegen destilliertes Wasser bei Zimmertemperatur unterworfen.

Nach beendeter Dialyse wurde die wässerige Lösung nach dem Abzentrifugieren des ausgefallenen Niederschlages wieder auf einen Kochsalzgehalt von 0,9 Proz. gebracht. Ihr p_H-Wert wurde stets unter 6 gefunden. Um mit der undialysierten Thrombinlösung vergleichbare Werte zu erhalten, wurde sie durch Zusatz von n/100 Natronlauge auf den p_H-Wert der Ausgangslösung (etwa p_H 6,3—6,4) gebracht, bevor sie mit Fibrinogen auf ihre Wirksamkeit geprüft wurde. Die bei der Dialyse ausgefällten Euglobulinniederschläge wurden unter Zusatz von n/100 Natronlauge in 0,9proz. Kochsalzlösung des Ausgangsvolumens aufgelöst. Die p_H-Bestimmungen wurden stets mit dem Ionometer von Lautenschläger (Chinhydronelektrode) vorgenommen. In späteren Versuchen wurde nicht mehr mit n/100 Lauge neutralisiert, sondern es wurden alle Gerinnungsansätze in gepufferter Lösung vorgenommen. Eingesetzt wurden jeweils 0,5 ccm Fibrinogenlösung + 0,5 ccm m/15 Phosphatpuffer vom p_H 6,8 + 0,5 ccm Thrombinlösung.

Die gegen Wasser dialysierten Thrombinlösungen zeigten beim Erhitzen nur noch oberhalb von 75° eine schwache Trübung, die beim Kochen fein flockte. Sie waren frei von dem bei 62—72° koagulierenden Eiweißanteil der Ausgangslösung. Der N-Gehalt der Thrombinlösungen war durch die Dialyse stark zurückgegangen, im Mittel auf 45 Proz. des N-Gehalts der Ausgangslösung; an Stelle von Thrombinlösungen mit einem mittleren N-Gehalt von 0,019 Proz. traten solche mit 0,008 Proz. N. Die Gerinnungszeit mit Fibrinogen wurde nur wenig verändert gefunden. Die relative Gerinnungszeit 1 erfuhr im Mittel eine Verlängerung auf 1,4, die relative Lysezeit der erhaltenen Fibrine eine solche auf 2,3. Die Euglobulinfraktion mit ebenfalls noch deutlicher Gerinnungsaktivität (als Mittel wurde eine Verlängerung der relativen Gerinnungszeit 1 auf 3,7 gefunden) er-

wies sich in Übereinstimmung mit Cekada (24) als hauptsächlicher Träger der proteolytischen Wirksamkeit; die relative Lysezeit der erzeugten Fibrine erfuhr im Mittel eine Verkürzung von 1 auf 0,35.

Durch Extraktion von Thrombintrockenpulver mit Wasser wurden Lösungen von etwa derselben Aktivität erhalten wie nach Dialyse der durch Kochsalzextraktion erhaltenen Lösungen gegen Wasser.

Dialyse von Thrombinlösungen gegen 0,9proz. Kochsalzlösung bei Zimmertemperatur während 24 Stunden führte zu keiner oder nur sehr geringer, praktisch innerhalb der Fehlergrenze liegender Veränderung der Gerinnungszeit und Lysezeit gegenüber der Kontrolle.

Auf Grund der durch Dialyse gegen Wasser nur gering geschädigten Gerinnungsaktivität ergibt sich, daß wohl die Pseudoglobulinfraktion Hauptträger dieser Aktivität ist. Eine Lokalisierung in der Albuminfraktion würde den Beobachtungen von Quick (57) widersprechen. Die Wasserlöslichkeit des Thrombins wurde schon häufig beobachtet und in neuen Darstellungsmethoden berücksichtigt [Roberts (75), Seegers (76)]. Leider finden sich dort keine Angaben über die Stabilität der mit Fibrinogen erhaltenen Fibrine gegenüber der Fibrinolyse.

Nachdem die Dialyse gegen Wasser die Möglichkeit gezeigt hatte, durch Ausfällen einer stark fibrinolytisch wirksamen Euglobulinfraktion eine Reinigung des Thrombins zu erzielen, versuchten wir, ob durch Elektrodialyse eine noch weitergehende Trennung möglich war.

30 ccm der gegen Wasser dialysierten Thrombinlösung wurden in den Apparat von Pauli (77) gebracht. Die Elektrodialyse erfolgte bei Zimmertemperatur und unter Anschluß an die 110 Volt-Leitung; zu Beginn wurden 1000 Ω vorgeschaltet, die mit fortschreitender Elektrodialyse allmählich vollständig herausgenommen wurden. Die Dialysendauer betrug etwa 6 Stunden; anfängliche Stromstärke etwa 25 mA, Endstromstärke bei ausgeschaltetem Widerstand 1 mA; durchgespülte Außenflüssigkeit etwa 5 Liter destilliertes Wasser. Während der Elektrodialyse fiel ein teilweise am Boden des Gefäßes, teilweise an der Kathode sich abscheidender Niederschlag aus, der nach Beendigung der Elektrodialyse abzentrifugiert und in 0,9proz. Kochsalzlösung zum Volumen der Ausgangslösung gelöst wurde. Auch die wässerige Lösung, deren p_H zu 5,0—5,5 gemessen wurde, wurde auf einen Kochsalzgehalt von 0,9 Proz. gebracht; ihr N-Gehalt betrug im Mittel 75 Proz. des eingesetzten Stickstoffs. Die Gerinnungsansätze wurden wieder — wie bei den vorhergehenden Versuchen — in gepufferter Lösung vom p_H 6,8 vorgenommen.

Aus Versuchen an 5 verschiedenen Thrombinpräparaten ergab sich, daß es durch Elektrodialyse zu keiner weiteren Trennung von Gerinnungsferment und proteolytischem Ferment kommt, als sie bereits in der gegen Wasser dialysierten Thrombinlösung vorliegt. Auch nach Elektrodialyse ist die wässerige Lösung Hauptträger der Gerinnungsaktivität. Gegenüber der Ausgangslösung zeigte sie im Mittel eine Verlängerung der relativen Gerinnungszeit 1 auf 3,2, während die relative Gerinnungszeit der Thrombinlösung aus dem Niederschlag eine Verlängerung auf 6,0 zeigte. In der fibrinolytischen Aktivität konnten keine Unterschiede zwischen beiden Thrombinfraktionen festgestellt werden.

Worauf die durch die Elektrodialyse bewirkte geringfügige Schädigung der Gerinnungsaktivität, die sich auch in Versuchen von Ferguson (80) findet, beruht, können wir noch nicht entscheiden. Jedenfalls kann sie, wie die folgenden Versuche zeigen, nicht auf die schwache Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration während der Elektrodialyse zurückgeführt werden.

Auch durch Zusatz von Ca^{++} konnten die Lösungen nicht weiter aktiviert werden, wie es dagegen Rabinovich (78) gelang. Die Frage, ob Kalzium ein wesentlicher Bestandteil des Thrombinmoleküls ist, ist immer noch nicht einheitlich beantwortet worden. Eagle (79) weist darauf hin, daß auch die unveränderte Wirksamkeit von Thrombinlösungen nach dem Ausfällen des Kalziums als Oxalat noch nicht die Möglichkeit ausschließt, daß Kalzium doch noch im Molekül verankert ist. Ferguson (80) konnte indessen in noch gut wirksamen Lösungen von elektrodialysiertem Thrombin spektroskopisch kein Kalzium nachweisen, so daß sich die Entscheidung jetzt zugunsten der Ansicht zu neigen scheint, daß Ca^{++} für die zweite Phase der Blutgerinnung, die Wirkung des fertigen Thrombins auf das Fibrinogen, nicht notwendig ist [vgl. hierzu auch die Arbeiten von Kastl (81) sowie Weitnauer und Wöhlisch (82) aus unserem Institut].

8. Stabilität des Thrombins bei verschiedenen Aziditäten.

Die Möglichkeit einer Schädigung des Thrombins durch die Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration während der Elektrodialyse konnte ausgeschlossen werden. Gut wirksame Thrombinlösungen, welche mehrere Tage gegen 0,9proz. Kochsalzlösung vom p_H 5,0—5,3 dialysiert worden waren und daraufhin mit Fibrinogen stark verlängerte Gerinnungszeiten ergaben, erhielten durch Zusatz von n/100 Natronlauge zum p_H 6,4 wieder ihre ursprüngliche Aktivität.

Auch die von Mellanby (11) und Seegers (76) vorgenommene Reinigung des Thrombins von inaktivem Material bei p_H 5,0—5,3 weist auf seine Stabilität in diesem p_H-Bereich hin. Tsunoo (83) fand bei der Kataphorese von Thrombin bei p_H 6,6—4,5 die Aktivität der Mittelflüssigkeit vor und nach dem Versuch unverändert.

Das Thrombin besitzt indessen entgegen Mellanby (11) und einer Reihe anderer Autoren eine noch größere Stabilität gegenüber H- und OH-Ionen.

Versuch:

9 ccm Thrombinlösung wurden unter Umschütteln mit 1 ccm n/10 HCl bzw. 1 ccm n/10 NaOH versetzt. Die an Säure bzw. Lauge somit $^1/_{100}$ normalen Lösungen (p_H-Werte etwa p_H 2 und p_H 10) blieben bei Zimmertemperatur 30, 90 und 210 Minuten lang stehen. Nach diesen Zeiten wurden Proben der Thrombinlösungen durch Zusatz des gleichen Volumens m/15 Phosphatpuffers vom p_H 7,0 neutralisiert und ihre Aktivität durch Bestimmung der Gerinnungszeit mit Fibrinogen gemessen. Es wurden sowohl unmittelbar nach Neutralisation als auch nach längerer Einwirkungszeit des Phosphatpuffers Gerinnungsversuche angestellt. Eingesetzt wurden jeweils 0,5 ccm des Thrombinphosphatgemischs + 0,5 ccm Fibrinogenlösung. Als Kontrolle diente die im Verhältnis von 9:1 mit 0,9proz. NaCl-Lösung verdünnte und daraufhin mit dem gleichen Volumen Phosphatpuffer versetzte Ausgangsthrombinlösung.

Fig. 4 gibt die Verhältnisse bei Thrombin Nr. 5, die mit geringen Abweichungen auch für andere Thrombinpräparate gelten, wieder. Als Ordinate wurde die relative Gerinnungszeit aufgetragen (rel. G. Z. der Kontrolle = 1), als Abszisse diejenigen Zeiten nach Neutralisation der Thrombinlösung, zu denen Gerinnungsversuche angesetzt wurden. Die Kurven Ia, b, c stellen die durch Bestimmung der rel. G. Z. mit Fibrinogen gemessene Aktivität von in n/100 HCl aufbewahrten Thrombinlösungen dar, die nach 30, 90, 210 Minuten durch Zusatz von Phosphatpuffer neutralisiert wurden. Die Kurven IIa, b, c stellen die in gleicher Weise bestimmte Aktivität der in n/100 NaOH aufbewahrten Proben dar.

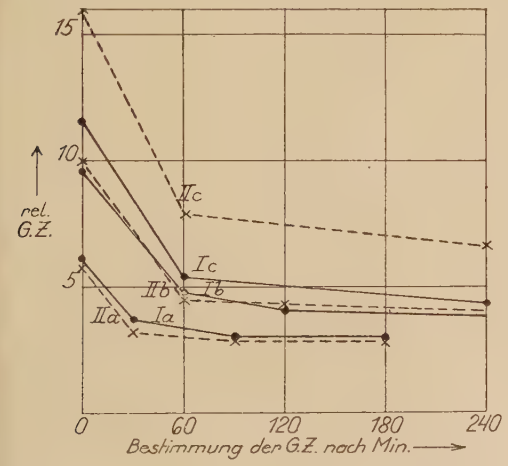


Fig. 4. Stabilität des Thrombins gegenüber n/100 HCl und n/100 NaOH.
Ia, b und c: Versuche mit HCl.
IIa, b und c: Versuche mit NaOH.

Danach ist die Schädigung des Gerinnungsferments durch n/100 Salzsäure und n/100 Natronlauge bei Zimmertemperatur nur gering. Nach Neutralisation der Säure bzw. Lauge durch Phosphatpuffer nimmt die zuerst deutlich verminderte Aktivität bei längerem Stehen wieder zu; die Aktivität der Kontrollösung wurde allerdings nie mehr erreicht. Die Schädigung des Thrombins nimmt mit steigender Einwirkungszeit von H- und OH-Ionen zu und ist dann offenbar durch n/100 Natronlauge größer als durch n/100 Salzsäure. Maximale oder fast maximale Aktivierung wurde nach 30 bis 60 Minuten beobachtet.

Nach unserer heutigen Kenntnis bestehen eine Reihe näher untersuchter Fermente aus einem kolloiden Träger und einer niedermolekularen Wirkungsgruppe. Getrennt (z. B. durch Ansäuern in ammoniumsulfathaltiger Lösung) erweisen sich beide Komponenten als unwirksam, rekombiniert ergeben sie wieder das wirksame Ferment, wobei bekannt ist, daß diese Rekombination einer gewissen Zeit bedarf. Danach sieht es bei den vorstehenden Versuchen so aus, als ob auch im Thrombin ein derartiges System mit p_H-bedingter Lage des Dissoziationsgleichgewichts Protein-Prosthetische Gruppe $\rightleftarrows$ Protein + Prosthetische Gruppe vorliegt. Weitere Untersuchungen sollen der Entscheidung dienen, ob diese z. B. für eine Reihe „gelber Fermente" geltenden Verhältnisse [Fischer (84)] sich tatsächlich auch auf das Thrombin übertragen lassen.

9. Fraktionierte Ammoniumsulfatfällung von Thrombinlösungen.

Nachdem bereits das unterschiedliche Verhalten der Gerinnungs- und proteolytischen Aktivität von Thrombinlösungen im Temperaturbereich von 18—37°, in stark alkalischem Medium, der verschiedenartige Einfluß einer Temperatur von 57° und das Resultat der Dialyse gegen Wasser gezeigt hatten, daß Gerinnung und Wiederauflösung des Fibringerinnsels nicht durch ein und dasselbe Ferment bewirkt werden, konnte im folgenden die Möglichkeit der Trennung beider Komponenten durch fraktionierte Ammoniumsulfatfällung gezeigt werden. Durch äußere Umstände konnten die Versuche nicht zu Ende geführt werden; sie sollen indessen trotz ihrer

Unvollständigkeit erwähnt werden, da sie den Weg andeuten, wie eine weitgehende Trennung beider Komponenten voneinander möglich ist.

Versuch:

Die sonst zu Gerinnungsversuchen angewendeten Thrombinlösungen, welche bei Extraktion von 100 mg Trockenpulver mit 10 ccm 0,9proz. Kochsalzlösung zu Lösungen von etwa 0,1 Proz. Eiweiß führten, waren für diese Versuche zu verdünnt. Es wurden jetzt 500 mg Trockenpulver mit 10 ccm 0,9proz. Kochsalzlösung extrahiert. Das Ammoniumsulfat wurde stets in Form der gesättigten Lösung zur Thrombinlösung zugegeben. Die Fraktionierung erfolgte nach der Menge des ausfallenden Niederschlags.

1. Thrombin-Trockenpulver Nr. 6. Die Fällung erfolgte aus 5 ccm Thrombinlösung; die Auflösung jedes der drei erhaltenen Niederschläge wurde nach Dialyse gegen 0,9proz. Kochsalzlösung auf ein Volumen von 7,5 ccm gebracht. Entsprechend wurde (als Kontrolle) die Ausgangslösung verdünnt (1 ccm auf 4,5 ccm verdünnt). Zu den Gerinnungsversuchen wurden wie stets 0,5 ccm Fibrinogenlösung + 0,5 ccm Thrombinlösung eingesetzt. In der Tabelle wurden willkürlich die kürzesten Gerinnungs- bzw. Lysezeiten = 1 gesetzt.

Tabelle IX. Ammoniumsulfat-Fraktionierung von Thrombin Nr. 6.

% $(NH_4)_2SO_4$ Sättigung	G. Z. (Sek.)	rel. G.Z.	L. Z. (Stdn.)	rel. L. Z.
37	45	4,3	24	1
57	10—11	1	90	3,75
100	15	1,4	132	5,5
Kontrolle	14	1,3	84	3,5

Aus der Tabelle ist deutlich ersichtlich, daß maximale Gerinnungsaktivität und maximale proteolytische Aktivität sich in verschiedenen Ammoniumsulfatfraktionen vorfinden. Die durch 37proz. Sättigung ausfallende Fraktion besitzt geringste Gerinnungsaktivität bei höchster Lyseaktivität, während die bei 57 und 100 Proz. Ammoniumsulfat-Sättigung ausfallenden Fraktionen bei hoher Gerinnungsaktivität geringste Lyseaktivität aufweisen.

Der Ausfall der Versuche erinnert stark an das Ergebnis der Dialyse von Thrombinlösungen gegen destilliertes Wasser. Die dabei ausfallende Euglobulinfraktion mit verringerter Gerinnungsaktivität und erhöhter proteolytischer Aktivität gegenüber dem wasserlöslichen Anteil ist wohl weitgehend identisch mit dem bei 37proz. Sättigung mit Ammoniumsulfat ausfallenden Eiweißanteil.

Eine weitere Auffraktionierung brachte keine stärker verschärfte Trennung von Gerinnungs- und proteolytischer Aktivität.

2. Eine Ammoniumsulfatfraktionierung von Rohthrombin [Darstellung nach Eagle (79)] führte zu einem sehr ähnlichen Resultat wie bei 1. Die bei 33proz. Sättigung mit Ammoniumsulfat ausfallende Fraktion zeigt gegenüber derjenigen, welche bei 66proz. Sättigung ausfällt, mit Fibrinogen eine auf das 2,8fache verlängerte Gerinnungszeit. Die Lysezeit des entstehenden Fibrins wurde dagegen auf das 8,5fache verkürzt gefunden.

3. Thrombintrockenpulver Nr. 7. Bei diesem Thrombin von geringer proteolytischer Aktivität war der Erfolg der Fraktionierung nicht so deutlich. Bei praktisch gleicher Gerinnungsaktivität der bei 47proz. und 100proz. Sättigung mit Ammoniumsulfat ausfallenden Fraktionen fällt jedoch auch hier das fibrinolytisch wirksame Ferment bei der niedrigeren Ammoniumsulfatkonzentration aus. Seine Anreicherung in dieser Fraktion betrug — gemessen an der Lysezeit der erzeugten Fibrine — das 3,6fache der bei 100proz. Sättigung mit Ammoniumsulfat ausfallenden Fermentfraktion.

Die Resultate der Ammoniumsulfatfraktionierung von Thrombinlösungen zeigen also deutlich, daß in den Thrombinlösungen ein Fermentgemisch vorliegt, bestehend aus dem eigentlichen Thrombin und einem proteolytisch wirksamen Ferment, welches das mit Thrombin gebildete Fibringerinnsel aufzulösen vermag. Das Gemisch ist trennbar.

Bei den Versuchen der Ammoniumsulfatfraktionierung konnte festgestellt werden, daß sich die Gerinnungsaktivität bei + 4° am besten in der Ammoniumsulfat-Mittelfraktion hält, während sie in den Randfraktionen im Laufe der Zeit schnelle Schädigung erfährt. Zum Beispiel bei Thrombin Nr. 6:

% $(NH_4)_2SO_4$ Sättigung	$G.Z._1$ (Sek.) Lösung frisch	$G.Z._2$ (Sek.) Lösung 16 Tage alt	$\frac{G.Z._2}{G.Z._1}$
37	55—60	750	13
57	25	45	1,8
100	45—50	225	4,7

Für die Ammoniumsulfat-Ganzsättigungsfraktion ließe sich dieser Effekt nach den Beobachtungen von Quick (57) durch die Thrombinneutralisierende Wirkung des Albumins deuten, für die 30—40proz. Ammoniumsulfatsättigungs-Fraktion dagegen dadurch, daß das proteolytische Ferment den Träger der Thrombinaktivität zerstört.

10. Thrombin nach Eagle und seine Eigenschaften.

Nach Angaben von Howell (85), Cekada (24) und Mellanby (11) läßt sich Prothrombin schon durch Ca^{++} allein ohne Zusatz von Throm-

bokinase enthaltendem Gewebsextrakt aktivieren, ein Befund, welchen Eagle (86) und Ferguson (87) bestätigen konnten, wenn sie ihn auch auf den Kephalingehalt der jeweils benützten Prothrombinpräparate zurückführen. Für die Reindarstellung des Thrombins mußte eine solche Methode besonders geeignet erscheinen, denn in der bisher angewandten Darstellung nach Mellanby-Bleibtreu (16) wurden durch den Zusatz von Gewebsextrakt stets große Mengen von Ballasteiweißstoffen und damit vermutlich eine Reihe unübersehbarer Faktoren in das System eingetragen. Gelang es deshalb ohne Zusatz von Gewebsextrakt ebenso wirksame Thrombinlösungen zu erhalten, so mußte einer solchen Methode zweifellos der Vorzug gegeben werden.

Folgt man der von Eagle (86) angegebenen Darstellungsmethode, so erhält man sowohl aus Rinder- als auch aus Pferdeoxalatplasma hochwirksame Thrombinlösungen, welche in ihrer Aktivität hinter den durch Zusatz von Gewebsextrakt dargestellten nicht zurückstehen. Ebenso wirksame Lösungen konnten auch erhalten werden, wenn man aus dem mit Wasser verdünnten Plasma Prothrombin-Fibrinogen anstatt durch Einleiten von CO_2 durch Zusatz von n/10 CH_3COOH nach Mellanby ausfällt. An den Niederschlag wird offenbar in jedem Fall genügend Thrombokinase-haltiges Material adsorbiert, um nachher bei Zusatz von Ca^{++} die Aktivierung des Prothrombins zu bewirken. Bemerkenswert ist, daß Ferranti (88) bei der fraktionierten Ausfällung der Globuline aus mit Wasser verdünntem Oxalatplasma durch allmählichen Zusatz von Essigsäure fand, daß nur diejenigen Euglobuline, deren isoelektrischer Punkt nahe dem Neutralpunkt liegt, die Funktion einer Thrombokinase besitzen, während Prothrombin in allen Fraktionen zu finden ist.

Die Rekalzifizierung des in 0,9proz. Kochsalzlösung aufgenommenen Fibrinogen-Prothrombinniederschlags wurde ohne vorheriges Entfernen des Fibrinogens (durch Erhitzen auf 56°) vorgenommen. Es wurde stets beobachtet, daß aus dem am schwersten in 0,9proz. NaCl-Lösung löslichen Anteil dieses Niederschlags eine Thrombinlösung mit verstärkter fibrinolytischer Aktivität entstand. Diese Thrombinlösungen koagulieren beim Erhitzen schon bei 60—64°, dem Koagulationspunkt derjenigen Euglobuline, die auch schon in anderen Versuchen als Träger der lytischen Aktivität gefunden wurden. In den Prothrombin-Fibrinogenlösungen kam es nach Ca^{++}-Zusatz in 7—60 Minuten zur Gerinnung. Nach etwa $1^1/_2$ bis 5 Stunden wurde das gebildete Gerinnsel am Glasstab herausgewickelt und die Thrombinaktivität der Lösung bestimmt. Sie war bisweilen schon maximal, bisweilen erfuhr sie auch im Verlauf von 1—3 Tagen noch eine geringe Steigerung. 0,5 ccm der erhaltenen Thrombinlösungen brachten 0,5 ccm Fibrinogenlösung in 8—30 Sekunden zur Gerinnung.

Nur in einem von 10 Fällen wurde eine schlecht wirksame Thrombinlösung erhalten, die auch noch nach Tagen keine Nachaktivierung erfuhr. Durch Zusatz von 0,1 ccm über Kephalin stehenden absoluten Alkohols[3]) zu 2 ccm der Thrombinlösung konnte hier indessen nach 2 Stunden volle Aktivierung erreicht werden. Die Gerinnungszeit mit Fibrinogen wurde auf $^1/_{20}$ des ursprünglichen Wertes verkürzt gefunden.

Aus den erhaltenen Thrombinlösungen ließen sich durch Azetonfällung entsprechend dem von Bleibtreu (16) angegebenen Verfahren wirksame Trockenpräparate herstellen.

Der Ausfall der Versuche bestätigt die Auffassung von Eagle, wonach für die endgültig gebildete Menge Thrombin nur die Menge des eingesetzten Prothrombins entscheidend ist, während Kephalin oder Blutplättchenextrakt die Bildung lediglich beschleunigen.

Die Hoffnung, daß in den nach der neuen Methode dargestellten Thrombinpräparaten eine wesentlich andere Verteilung von Gerinnungsaktivität und proteolytischer Aktivität vorliegen würde, wurde jedoch nicht erfüllt. Die Auflösungszeiten der mit Fibrinogen dargestellten Fibrine waren etwa dieselben wie bei Verwendung der nach Mellanby-Bleibtreu dargestellten Thrombinlösungen.

Die Schwierigkeit, Thrombin frei von begleitenden proteolytischen Fermenten darzustellen, geht wohl am besten daraus hervor, daß alle Darstellungsmethoden von einem Material ausgehen, aus welchem zugleich auch Proteasen gewonnen werden. So adsorbiert der beim Verdünnen und Ansäuern des Plasmas ausgefällte Prothrombin-Fibrinogen-Niederschlag nach Ferranti (74) außer der Thrombokinase auch die Serumtryptase. Beim Rekalzifizieren des aufgelösten Niederschlags kommt es neben der Thrombinbildung auch zur Aktivierung der Serumtryptase, welche das gebildete Fibrin auflöst. Einen der Thrombindarstellung aus gewaschenem Blutfibrin nach Howell (89) sehr ähnlichen Gang nimmt auch die Thrombolysindarstellung nach Rosenmann (66). Schmitz (26) konnte aus Plasmafibrin eine Protease eluieren. Schließlich wird aus Serum durch Chloroformbehandlung das Freiwerden der Serumtryptase beschrieben, aus Plasma oder Prothrombin die Entstehung von Thrombin [Nolf (3), Cekada (24)]. Jedoch zeigt der Ausfall der Ver-

[3]) Das Präparat — dargestellt nach der Methode von F. Maltaner, J. Amer. chem. Soc. 53, 4019 (1931) — wurde mir von Frl. Dr. Jühling zur Verfügung gestellt.

suche über fraktionierte Ammoniumsulfatfällung und Dialyse von Thrombinlösungen gegen Wasser, daß eine Trennung beider Komponenten möglich ist.

IV. Zusammenfassung.

Aus Rinderoxalatplasma werden nach 3maliger Fällung durch $^1/_5$ Sättigung mit Ammoniumsulfat (Mc Lean) weitgehend von anderen Plasmaproteinen befreite Fibrinogenlösungen gewonnen.

Die aus gereinigten Rinderfibrinogenlösungen erhaltenen Ausbeuten an Thrombinfibrin weisen gegenüber dem Hitzefibrin einen N-Verlust von im Mittel nur 1,9 Proz. auf. Auch Hitzefibrin erfährt durch Thrombin unter den gleichen Bedingungen einen N-Verlust von im Mittel 1,7 Proz. Da somit die Fermentwirkung praktisch die gleichen Fibrinmengen liefert wie eine Koagulation durch Hitze, bilden die Versuche eine starke Stütze für die Hypothese, daß das Thrombin eine Fibrinogendenaturase ist, daß also bei der fermentativen Gerinnung keine tiefergreifende Aufspaltung des Fibrinogenmoleküls als auch bei der Hitzedenaturierung erfolgt.

Es wird der Reaktionsverlauf der Thrombingerinnung gereinigter Fibrinogenlösungen erörtert.

Mit steigender Reinigung von Rinderfibrinogenlösungen unterliegen die mit Thrombin erhaltenen Fibrine einer immer schnelleren Fibrinolyse. Sie ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß durch die Reinigung hemmende Eiweißkörper entfernt werden. Jedenfalls läßt sich durch Zusatz von Serumalbumin die Fibrinolyse weitgehend hemmen.

Die nach Mellanby-Bleibtreu dargestellten Thrombinpräparate besitzen Fibrin gegenüber proteolytische Aktivität.

Heparin beeinflußt die Thrombingerinnung des reinen Fibrinogens nur sehr wenig; es hat keinen Einfluß auf die Lysegeschwindigkeit der erhaltenen Fibrine. Ein Hirudinpräparat verlängerte die Gerinnungszeit nur in geringem Maße. Es bestand also nicht die Möglichkeit, durch Zusatz von Heparin oder Hirudin zum Gerinnungssystem die proteolytische Aktivität der Thrombinlösungen isoliert zu beobachten.

Durch $^1/_2$stündiges Erhitzen von Thrombinlösungen auf 56° wird die Gerinnungsaktivität stark herabgesetzt; die proteolytische Aktivität bleibt unverändert erhalten.

Die Gerinnungsaktivität ist im Gegensatz zur fibrinolytischen Aktivität im Temperaturbereich von 18—37° nahezu temperaturunabhängig.

Das p_H-Optimum der Fibrinolyse stimmt beinahe mit dem der Gerinnung bei p_H 6,5—7,0 überein. Das Optimum der proteolytischen Aktivität liegt danach in der Mitte zwischen dem des Trypsins und des Kathepsins. In deutlich alkalischem Medium findet sich noch starke Gerinnungsaktivität, jedoch keine fibrinolytische Aktivität.

Bei der Dialyse von Thrombin gegen destilliertes Wasser reichert sich das proteolytisch wirksame Ferment im ausfallenden Euglobulinniederschlag an. Gerinnungsaktivität findet sich sowohl in der wasserlöslichen als auch (in geringerem Maße) in der wasserunlöslichen Fraktion. Die Gesamtaktivität erfährt keine Verminderung. Elektrodialyse führt zu keiner weitergehenden Trennung der beiden Komponenten.

Das Thrombin ist gegenüber n/100 Salzsäure und n/100 Natronlauge bei Zimmertemperatur recht stabil. Die unmittelbar nach Neutralisation der Säure bzw. Lauge deutlich verminderte Gerinnungsaktivität nimmt bei längerem Stehen wieder zu; die Aktivität der Kontrolllösung wird jedoch nie mehr ganz erreicht.

Fraktionierte Ammoniumsulfatfällung zeigt die Möglichkeit einer Abtrennung fibrinolytisch wirksamen Ferments vom Thrombin.

Aus dem verschiedenartigen Verhalten bei 56°, im Temperaturbereich von 18—37°, in stark alkalischem Medium, bei der Dialyse gegen destilliertes Wasser und bei der fraktionierten Ammoniumsulfatfällung ergibt sich, daß die Thrombinpräparate ein Fermentgemisch darstellen. Das Gerinnungsferment ist nicht zugleich auch fibrinolytisch wirksam.

Nach Eagle dargestelltes Thrombin enthält ebenfalls das fibrinolytisch wirksame Ferment.

* * *

Die vorstehende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. Wöhlisch ausgeführt.

V. Literatur.

1. E. Wöhlisch, Klin. Wschr. **2**, 1073 (1923); Erg. Physiol. **28**, 443 (1929); Kolloid-Z. **85**, 179 (1938).
2. A. K. Presnell, Amer. J. Physiol. **122**, 596 (1938).
3. P. Nolf, Erg. inn. Med. **10**, 275 (1913); Medicine **17**, 381 (1938).
4. A. Hougardy, Ann. de Physiol. **10**, 65 (1934).
5. C. A. Mills und S. M. Ling, Proc. Soc. exper. Biol. a. Med. **25**, 849 (1928).
6. R. S. Hirose, Amer. J. Physiol. **107**, 693 (1934).
7. L. B. Jaques, Biochemic. J. **32**, 1181 (1938).
8. O. Hammarsten, Pflügers Arch. **22**, 431 (1880). **30**, 437 (1883).
9. O. Schmiedeberg, Naunyn-Schmiedebergs Arch. **39**, 1 (1897).
10. W. Heubner, Naunyn-Schmiedebergs Arch. **49**, 229 (1903).

11. J. Mellanby, Proc. roy. Soc., London, Ser. B **113**, 93 (1933).
12. H. J. Fuchs und Z. Zakrzewsky, Klin. Wschr. **13**, 1511 (1934).
13. M. Florkin, J. of biol. Chem. **87**, 629 (1930).
14. J. H. Ferguson, J. Labor. a. clin. Med. **24**, 273 (1938).
15. J. Bordet, C. R. Soc. Biol. Paris **83**, 576 (1920).
16. M. Bleibtreu, Pflügers Arch. **213**, 642 (1926).
17. F. A. Hoppe-Seyler, Z. analyt. Chem. **94**, 138 (1933).
18. J. K. Parnas und R. Wagner, Biochem. Z. **125**, 253 (1921).
19. S. Tashiro, Amer. J. Physiol. **60**, 519 (1922).
20. L. Jühling und E. Wöhlisch, Biochem. Z. **298**, 312 (1938).
21. W. Huiskamp, Hoppe-Seylers Z. **44**, 182 (1905).
22. A. Schmitz, a) Hoppe-Seylers Z. **222**, 155 (1933); b) Biochem. Z. **294**, 231 (1937).
23. J. Mc Lean, Johns Hopkins Hosp. Bull. **31**, 453 (1920).
24. E. B. Cekada, Amer. J. Physiol. **78**, 512 (1926).
25. Z. Zakrzewsky und H. J. Fuchs, Biochem. Z. **285**, 390 (1936).
26. A. Schmitz, Hoppe-Seylers Z. **244**, 89 (1936).
27. Ch.-H. Hsü und H. Wu, Chin. J. Physiol. **7**, 117 (1933).
28. K. Klinke und K. Ballowitz, Z. exper. Med. **84**, 224 (1932).
29. H. Eagle, Medicine **16**, 95 (1937).
30. E. Wöhlisch, W. Diebold und O. Kiderlen, Pflügers Arch. **237**, 599 (1936).
31. A. J. Quick, Amer. J. Physiol. **115**, 317 (1936).
32. E. Wöhlisch und A. Neugschwender, Biochem. Z. **292**, 196 (1937).
33. J. Baumann, Z. exper. Med. **68**, 707 (1929).
34. H. Garbutt und R. Hubbard, J. Labor. a. clin. Med. **20**, 758 (1935); Ber. Physiol. **87**, 592 (1935).
35. L.-A. Chiodin und E. Hug, C. R. Soc. Biol. Paris **129**, 1211 (1938); Ber. Physiol. **112**, 596 (1939).
36. G. E. Cullen und D. D. van Slyke, J. of biol. Chem. **41**, 587 (1920).
37. J. O. W. Barrat, J. of Physiol. **80**, 422 (1934).
38. S. G. Hedin und Y. Masay, Hoppe-Seylers Z. **100**, 263 (1917).
39. S. G. Hedin, Hoppe-Seylers Z. **104**, 11 (1918).
40. M. Rosenmann, Biochem. Z. **287**, 26 (1936).
41. S. G. Hedin, Hoppe-Seylers Z. **52**, 412 (1907).
42. M. Rosenmann, Biochem. Z. **129**, 101 (1922).
43. A. Schmitz, a) Hoppe-Seylers Z. **250**, 37 (1937); b) Hoppe-Seylers Z. **255**, 234 (1938).
44. O. Hammarsten, Pflügers Arch. **17**, 413 (1878).
45. Th. B. Robertson, J. of biol. Chem. **13**, 324 (1912). Nach H. Winterstein, Hdb. vgl. Physiol. Bd. I (Jena 1925), 1138.
46. Finzi, Arch. di Fisiol. **6**, 547 (1909); zit. nach L. Utkin-Ljubowzow, Biochem. Z. **188**, 134 (1927).
47. A. Hougardy, Arch. internat. Physiol. **36**, 92 (1933).
48. J. R. Green, J. of Physiol. **8**, 372 (1887).
49. E. Waldschmidt-Leitz, P. Stadler und F. Steigerwaldt, Hoppe-Seylers Z. **183**, 39 (1929).
50. J. Mellanby und C. L. G. Pratt, Proc. roy. Soc. Lond., Ser. B **125**, 204 (1938); Ber. Physiol. **109**, 473 (1939).
51. J. H. Ferguson und B. N. Erickson, Amer. J. Physiol. **126**, 661 (1939).
52. H. Eagle und T. N. Harris, J. gen. Physiol. **20**, 543 (1937).
53. H. Eagle, J. of exper. Med. **65**, 613 (1937).
54. J. Kühnau und V. Morgenstern, Hoppe-Seylers Z. **227**, 145 (1934).
55. C. L. A. Schmidt, The Chemistry of the Amino Acids and Proteins (Springfield, Illinois 1938), 409 ff.
56. E. Wöhlisch und L. Jühling, Biochem. Z. **297**, 353 (1938).
57. A. J. Quick, Amer. J. Physiol. **123**, 712 (1938).
58. W. H. Howell und E. Holt, Amer. J. Physiol. **47**, 328 (1918/19).
59. W. H. Howell, Amer. J. Physiol. **71**, 553 (1924/25).
60. K. M. Brinkhous, H. P. Smith, E. D. Warner und W. H. Seegers, Amer. J. Physiol. **125**, 683 (1939).
61. J. Mellanby, J. of Physiol. **38**, 441 (1909).
62. J. O. W. Barrat, J. of Physiol. **64**, 47 (1927).
63. A. Gratia, Ann. Inst. Pasteur **35**, 513 (1921).
64. W. H. Howell, Amer. J. Physiol. **36**, 1 (1915).
65. K. Kuwashima, J. of Biochem. Tokyo **3**, 91 (1924).
66. M. Rosenmann, Biochem. Z. **112**, 98 (1920).
67. L. Michaelis, Biochem. Z. **234**, 139 (1931).
68. I. N. Kugelmaß, Arch. internat. Physiol. **21**, 139 (1923). Nach C. Oppenheimer, Die Fermente und ihre Wirkungen, Bd. 2 (Leipzig 1926), 1193.
69. R. Rabinovich, Rev. Soc. argent. Biol. **1**, 499 (1925); Ber. Physiol. **39**, 830 (1927).
70. H. Dykerhoff und H. F. Kürten, Biochem. Z. **284**, 111 (1936).
71. W. H. Howell, Amer. J. Physiol. **40**, 526 (1916).
72. J. O. W. Barrat, Biochemic. J. **15**, 4 (1921).
73. H. Kleinmann und G. Scharr, Biochem. Z. **252**, 145 (1932).
74. F. Ferranti, Boll. Ist. sieroter. milan. **18**, 589 (1938); Ber. Physiol. **110**, 306 (1939).
75. A. Roberts, Proc. Soc. exper. Biol. a. Med. **32**, 606 (1935); Ber. Physiol. **86**, 437 (1935).
76. W. H. Seegers, K. M. Brinkhous, H. P. Smith und E. D. Warner, J. of biol. Chem. **126**, 91 (1938).
77. Wo. Pauli, Biochem. Z. **152**, 355 (1924).
78. R. Rabinovich, C. R. Soc. Biol. Paris **95**, 1180 (1926); Ber. Physiol. **39**, 695 (1927).
79. H. Eagle, J. gen. Physiol. **18**, 547 (1935).
80. J. H. Ferguson, Amer. J. Physiol. **119**, 755 (1937).
81. O. Kastl, Biochem. Z. **274**, 452 (1934).
82. H. Weitnauer und E. Wöhlisch, Biochem. Z. **288**, 137 (1936).
83. S. Tsunoo, Pflügers Arch. **210**, 343 (1925).
84. F. G. Fischer, Erg. d. Enzymforsch. **8**, 185 (1939).
85. W. H. Howell, Amer. J. Physiol. **35**, 474 (1914).
86. H. Eagle, J. gen. Physiol. **18**, 531 (1935).
87. J. H. Ferguson, Amer. J. Physiol. **117**, 587 (1936).
88. F. Ferranti und A. Torrini, Boll. Ist. sieroter. milan. **17**, 642 (1938); Ber. Physiol. **111**, 253 (1939).
89. W. H. Howell, Amer. J. Physiol. **32**, 264 (1913).

Aus dem Laboratorium für Petroleumtechnologie der Techn. Hochschule in Lemberg (Prof. Dr. S. von Pilat).

Die Oberflächenaktivität einiger Natriumsulfonatlösungen und die chemische Konstitution des Kohlenwasserstoffrestes.

Von N. Turkiewicz (z. Z. Litzmannstadt). (Eingegangen am 2. Juli 1940)

Untersuchungen der durch Austausch der Karboxylgruppe gegen eine Sulfogruppe aus Naphthensäuren erhaltenen Natriumsulfonate, lieferten den Nachweis, daß diese naphthensulfosauren Natriumsalze hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser sowie ihrer Widerstandsfähigkeit gegenüber Säuren und kalkhaltigem Wasser hervorragende Eigenschaften besitzen. Nachdem aber die Naphthensäuren trotz grundlegender Arbeiten J. v. Braun's in bezug auf ihre chemische Konstitution noch nicht vollständig erkannt worden sind, ergab sich die Notwendigkeit, durch Messungen an synthetischen Natriumsulfonaten den Naphthensulfonaten ähnlicher, jedoch bekannter Struktur die Ergebnisse der Untersuchung von Naphthensulfonaten zu ergänzen.

Die in diesem Zusammenhange besonders interessanten Fragen betreffen den Einfluß des Kohlenwasserstoffrestes der Natriumsulfonate auf deren Oberflächenaktivität, wie auch den Einfluß des Abstandes der Sulfongruppe vom Kohlenstoffring bei gleichzeitiger Erhöhung des Molekulargewichtes der Verbindungen innerhalb der homologen Reihen.

Um diese Fragen einer Entscheidung zuzuführen, wurden neben 6 aus Naphthensäuren dargestellten Sulfonaten[1]), 4 Zyklopentylalkylsulfonate[2]) mit einer geraden Kette, an deren Ende sich die Sulfogruppe befindet und 2 Zyklopentylalkylsulfonate, in denen der Zyklopentanring kurze aliphatische Seitenketten trägt, neu synthetisiert. Außerdem wurden einige Phenylalkylsulfonate, und zwar das Benzyl-, Phenyläthyl-, Phenylpropyl- und Phenylbutyl-sulfonat sowie ein Butylphenyl-sulfonat dargestellt und untersucht. Zum Vergleiche wurden die Eigenschaften einiger bekannter oberflächenaktiver Produkte, wie des Nekals A, Saponins, Igepons VT usw. herangezogen und bestimmt.

An den erwähnten Substanzen wurde die Oberflächenspannung mit dem Cassel'schen Kapillarimeter und das Schaumvermögen nach Stiepel bestimmt. Die Oberflächenspannung wurde an wässerigen Lösungen im Bereiche der Konzentration von 62,5 bis 0,2 Millimol/Litern gemessen und dabei festgestellt, daß die Kurvenbilder, die die Änderung von σ mit der Konzentration veranschaulichen, im allgemeinen, insofern es sich um Naphthen- und Zyklopentylderivate handelt, jenen der Alkylsulfate entsprechen, obwohl die absoluten Werte besser sind. Mit der bekannten Gleichung von Szyszkowski[3])

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 - B \ln\left(1 + \frac{c}{A}\right),$$

in welcher σ die Oberflächenspannung der Lösung, σ_0 des Wassers, c die Konzentration, A und B Konstanten darstellen, stimmen die mitzuteilenden Ergebnisse nicht überein, was auch an höhermolekularen Seifen, Igeponen usw. beobachtet worden ist, und durch das von Mc Bain angenommene Gleichgewicht zwischen dissoziierten und nicht dissoziierten Salzen und deren Aggregaten erklärt wird.

Die Messungen wurden sämtlich nach mehrtägigem Stehenlassen der Lösungen ausgeführt, nachdem festgestellt worden ist, daß frischbereitete Lösungen ihre Eigenschaften ändern und erst nach einiger Zeit reproduzierbare Resultate liefern.

Die für manche oberflächenaktiven Stoffe charakteristische Schaumfähigkeit wurde sowohl mit Rücksicht auf das Schaumvolumen, wie auch in bezug auf die Schaumzahlbeständigkeit untersucht. Für die letztgenannte Eigenschaft hat E. L. Lederer[4]) folgende Gleichung aufgestellt:

$$\frac{dz}{dt} = -\frac{k_1}{2\sqrt{t}},$$

in welcher Z die Menge der den Schaum bildenden Flüssigkeit, t die Zeit und k_1 eine Konstante bedeuten. Integriert ergibt diese Gleichung

$$\log Z = \log Z_0 - k\sqrt{t}.$$

In letzterer bedeutet Z_0 die anfängliche Schaumzahl (Flüssigkeitsmenge, die sich im Schaum befindet), k ist als Koeffizient der Schaumzahlbeständigkeit aufzufassen.

Aus den in dieser Untersuchung ausgeführten Messungen geht hervor, daß die Lederer'sche Gleichung nur auf gewisse Stoffe Anwendung findet, und daß das Nekal, wie auch Seifenflocken, weitgehende Abweichungen erkennen lassen. Um

[1]) S. v. Pilat und N. Turkiewicz, Petroleum **34**, Nr. 8 (1938).

[2]) S. Pilat und N. Turkiewicz, Ber. **72**, 1527 (1939).

[3]) B. v. Szyszkowski, Z. physik. Chem. **64**, 385 (1908).

[4]) E. L. Lederer, Fett. Umschau **40**, 70 (1933).

die Konstanz von k zu erhalten, wurde deren Berechnung in recht engen Grenzen vorgenommen, und zwar sind dazu Messungen nach 2 und 4 Minuten herangezogen worden. Die Konstanten nehmen dann folgende Form an:

$$k = \frac{\log Z_2 - \log Z_4}{0{,}586} \text{ und } Z_0 = Z_4 \cdot 100^k.$$

Für Stoffe, wie z. B. Seifenflocken, deren Lösungen bedeutende Abweichungen von den auf Grund der Lederer'schen Formel berechneten Werten aufweisen, besitzen die Konstanten nur einen rechnerischen Wert, da Z_0, wie aus dem Diagramm ersichtlich, gleich 100 ist.

Die Untersuchung der Oberflächenaktivität der Na-Sulfonate stützt sich auf Messungen der Oberflächenspannung für verschiedene Verdünnungen der anfänglichen Schaumzahl Z_0, der Schaumzahl nach 3 Minuten, der Beständigkeit der Koeffizienten der Schaumzahl k und des Schaumvolumens. Die letzteren vier Bestimmungen wurden an 0,25proz. Lösungen bei 20° ausgeführt.

Bei Betrachtung dieser Größen sieht man, daß nur zwischen Z_0, Z_3 und k eine Abhängigkeit besteht, dagegen keine zwischen den erwähnten Größen und der Oberflächenspannung bzw. dem Schaumvolumen beobachtet werden konnte.

Es ist zu bemerken, daß der Zusammenhang der Schaumbildung und der Oberflächenspannung kein eindeutiger ist, da, wie bereits Wo. Ostwald[5]) festgestellt hat, manche Flüssigkeiten mit hoher Oberflächenspannung gut schäumen und deren Herabsetzung die Zerstörung des Schaumes zur Folge hat. Die Ergebnisse dieser Untersuchung bestätigen die Ostwald'schen Befunde insofern, als z. B. das Na-Oktylsulfonat die Oberflächenspannung des Wassers sehr stark erniedrigt, seine wässerigen Lösungen dagegen wenig schäumen. Im Gegensatz hierzu erniedrigt das Saponin die Oberflächenspannung des Wassers nur wenig, trotzdem sich die Lösungen durch ausgiebiges Schaumvermögen und durch die Beständigkeit des Schaumes auszeichnen.

Natriumsulfonate aus Naphthensäuren.

Die aus Erdöldestillaten gewinnbaren Naphthensäuren sind wie bekannt als ein Gemisch aufzufassen, in welchem Säuren mit einem durch kurze Seitenketten besetzten Zyklopentanring vorherrschen. Die Karboxylgruppe befindet sich am Ende einer der Seitenketten. Die Naphthensäuren sind stärkere Säuren als die Fettsäuren, daher sind ihre Alkalisalze nicht so leicht hydrolysierbar, anderseits aber werden sie leicht durch Säuren zersetzt und auch ausgesalzen.

Um deren Eigenschaften als Netzmittel zu verbessern, wurde zunächst unter Beibehaltung der Karboxylgruppe eine Sulfogruppe in das Molekül eingeführt[6]) und sind auf diese Weise Salze der allgemeinen Formel $R\langle^{CO_2Na}_{SO_3Na}$ erhalten worden. Es zeigte sich jedoch, daß diese Sulfonaphtenate trotz ihrer Widerstandsfähigkeit Säuren und kalkhaltigem Wasser gegenüber viel von ihrer Oberflächenaktivität eingebüßt haben, was wahrscheinlich durch die sekundäre Lage der Sulfogruppe bedingt ist. Auch die Veresterung der Karboxylgruppe war in dieser Beziehung ohne Einfluß. Erst die gänzliche Eliminierung der Karboxylgruppe und deren Ersatz durch die Gruppierung $—CH_2 \cdot SO_3Na$ ergab die Möglichkeit hochaktive Verbindungen herzustellen, die keine nachteiligen Eigenschaften der Naphthenseifen aufweisen. Die Naphthensulfonate sind als Salze starker Säuren in wässerigen Lösungen nicht hydrolysiert und Säuren und Alkalien gegenüber widerstandsfähig. Die freien Säuren wie auch die Erdalkalisalze sind in Wasser leicht löslich.

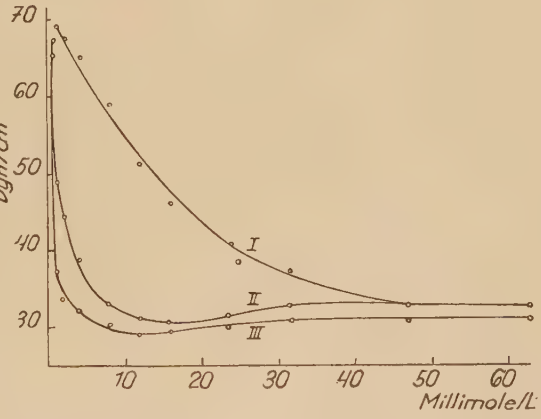


Fig. 1. I. Natriumdekanaphthensulfonat. II. Natriumdodekanaphthensulfonat. III. Natriumtetradekanaphthensulfonat.

Nachdem die Naphthensäuren neben zyklischen auch geringe Mengen aliphatischer Säuren enthalten, daher in den aus ihnen hergestellten Sulfonsäuren beide Klassen von Verbindungen vorhanden sind, ergab sich die Notwendigkeit, die Trennung der zyklischen von den aliphatischen

[5]) Wo. Ostwald und A. Steiner, Kolloid-Z. 36, 342 (1925).

[6]) S. v. Pilat und N. Turkiewicz, Petroleum 33, Nr. 41 (1937).

Bestandteilen vorzunehmen. Durch fraktionierte Fällung der Barium- und Silbersalze gelang es, die wesentlich leichter löslichen zyklischen Naphthensulfonate, und zwar

$C_{10}H_{19}SO_3Na$, $C_{12}H_{23}SO_3Na$ und $C_{14}H_{27}SO_3Na$

rein darzustellen. Bei Bestandteilen mit niedrigerem Molekulargewicht versagte die erwähnte Trennungsmethode, und es wurden Gemische von durchschnittlichem Molekulargewicht 215, 253 und 282, von denen das erste und dritte zu annähernd 50 Proz. aliphatisches Salz enthielt, das zweite ein zu etwa 90 Proz. rein aliphatisches Produkt war, untersucht.

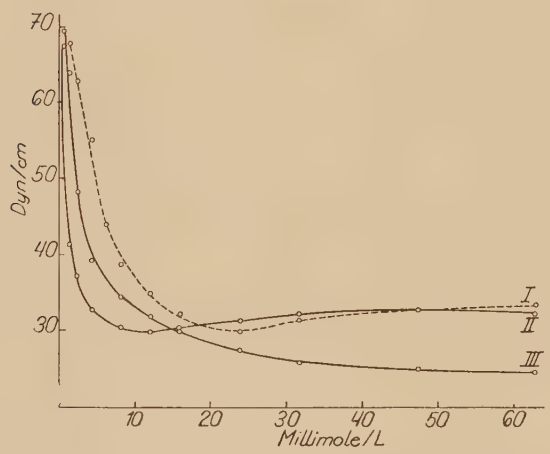


Fig. 2. I. Natriumsulfonat M = 253. II. Natriumsulfonat M = 282. III. Natriumoktylsulfonat M = 215.

Wie aus den Tabellen VIII, IX, X, XI, XII und XIII sowie aus den Fig. 1 und 2 zu ersehen, erfährt die Kapillaraktivität der untersuchten Sulfonate nicht immer eine Steigerung bei Erhöhung deren Molekulargewichtes. Dies konnte in bezug auf die Oktylsulfonate sowie auf das Salz von 253 Mol.-Gew. beobachtet werden. In letzterem Falle dürfte das bei der Konzentration von 23,5 Millimol-Liter auftretende Maximum der Kapillaraktivität die Ursache der erwähnten Erscheinung bilden. Mit Ausnahme der Oktyl- und Dekanaphthensulfonate lassen sämtliche obengenannte Verbindungen Minima der Oberflächenspannung erkennen.

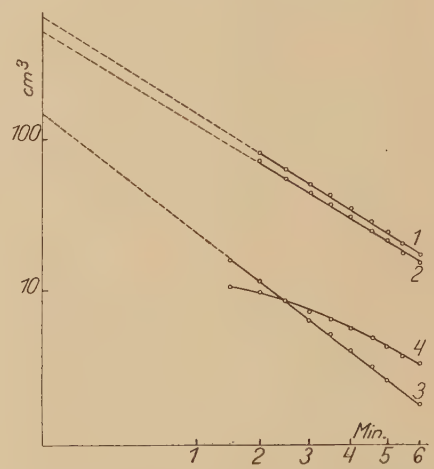


Fig. 3. 1. Natriumtetradekanaphthensulfonat. 2. Natriumdodekanaphthensulfonat. 3. Natriumdekanaphthensulfonat. 4. Natriumoktylsulfonat.

Die Schaumfähigkeit wurde an 0,25proz. Lösungen der Sulfonate bestimmt, deren Ergebnisse in der Tabelle I und II zusammengestellt

Tabelle I. Schaumzahlbestimmungen.

Natriumsulfonate	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0
Tetradekanaphthensulfonat . . .	—	—	—	79,0	62,0	49,0	41,6	34,0	28,2	23,4	19,8	16,5
Dodekanaphthensulfonat	—	—	—	68,5	54,5	44,0	36,0	30,0	25,0	20,5	17,5	15,0
Dekanaphthensulfonat	—	—	15,9	11,4	8,5	6,5	5,1	4,0	3,2	2,6	—	1,8
Oktylsulfonat	—	—	10,5	9,8	8,6	7,5	6,5	5,7	4,9	4,3	3,7	3,3
Zyklopentylheptylsulfonat . . .	78	52	34,0	25,8	18,8	13,7	10,6	8,6	6,8	5,2	4,2	3,2
Fencholsulfonat	—	—	7,3	7,0	6,3	5,6	5,0	4,4	4,0	3,6	3,2	2,8
Menthyläthylsulfonat	—	37	27,0	21,0	14,4	10,0	7,4	5,5	4,4	3,4	2,8	2,0

Tabelle II. Charakteristik der Schaumfähigkeit.

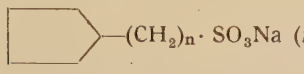
Natriumsulfonate	V	k	z	z_0
Tetradekanaphthensulfonat	1100	0,63	49,0	620
Dodekanaphthensulfonat	750	0,61	44,0	500
Dekanaphthensulfonat	400	0,76	6,5	145
Oktylsulfonat	140	0,40	7,5	35
Zyklopentylheptylsulfonat	600	0,81	13,7	360
Fencholsulfonat	75	0,34	5,6	20
Menthyläthylsulfonat	250	0,99	10,0	525

erscheinen. Bei den Dodeka- und Tetradekanaphthensulfonaten konnte mit den Ablesungen erst nach 2, beim Dekanaphthensulfonat und Oktylsulfonat nach $1^1/_2$ Minuten begonnen werden, nachdem erst nach dieser Zeit die Grenze zwischen dem Schaume und der Lösung sichtbar wurde.

Wie aus der Fig. 3 zu ersehen, kann die Schaumbeständigkeit (mit Ausnahme des Oktylsulfonates) durch eine Gerade dargestellt werden, wie es die Lederer'sche Gleichung verlangt.

Natriumsulfonate mit einfach substituiertem Zyklopentanring.

Um das Verhalten der Naphthensulfonate mit Verbindungen bekannter Konstitution vergleichen zu können, wurden 4 Sulfonate der allgemeinen Formel



synthetisiert, von denen nur das erste eine sekundär gebundene, die übrigen eine am Ende der Seitenkette, also gleich den Naphthensulfonaten, primär gebundene Sulfogruppe tragen. Als Ausgangsmaterial zur Darstellung dieser Verbindungen diente das Zyklopentanol, welches durch Einwirkung von Salzsäure in das Zyklopentylchlorid umgewandelt worden ist. Aus dem Chlorid konnte durch Erhitzen mit Natriumsulfit das Zyklopentylsulfonat ($n = 0$) und durch Verlängerung der Seitenkette im Wege der Grignard'schen Reaktion höhere Alkohole und dann über Chloride die übrigen drei Sulfonate dargestellt werden. Diese Verbindungen kristallisieren in Form farbloser, silberglänzender Tafeln, die sowohl in Wasser wie in Alkohol löslich sind. Wie Naphthensulfonate sind sie Säuren und Alkalien gegenüber widerstandsfähig, und auch ihre Kalziumsalze sind in Wasser leicht löslich.

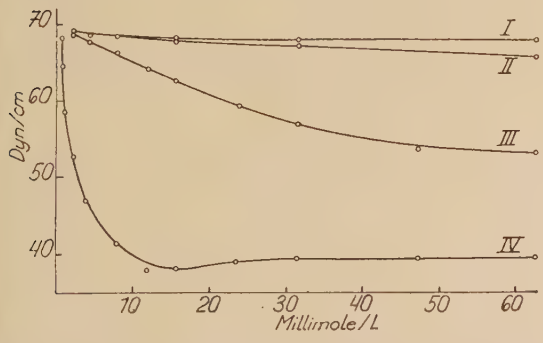


Fig. 4. I. Natriumzyklopentylsulfonat. II. Natriumzyklopentyläthylsulfonat. III. Natriumzyklopentylbutylsulfonat. IV. Natriumzyklopentylheptylsulfonat.

Die Ergebnisse von Messungen der Oberflächenspannung sind in Tabellen XIV—XVII sowie aus der Fig. 4 ersichtlich. Ein Minimum der Oberflächenspannung konnte nur bei dem Sulfonat mit der längsten Seitenkette beobachtet werden.

Die Schaumfähigkeit wurde nur bei dem Zyklopentylheptylsulfonat bestimmt, da die übrigen Salze dieser Reihe nur minimal schäumten. Die Ergebnisse sind in der Tabelle I und II und auf der Fig. 5, welche Ergebnisse der Schaumfähigkeitmessungen auch für zwei andere Sulfonate gleicher Molekulargröße (C_{12}) enthält, wiedergegeben.

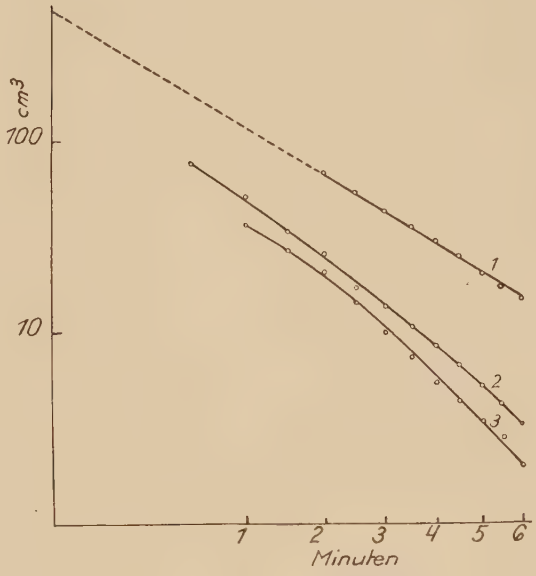


Fig. 5. 1. Natriumdodekanaphthensulfonat. 2. Natriumzyklopentylheptylsulfonat. 3. Natriummenthyläthylsulfonat.

Natriumsulfonate mit einem Benzolring.

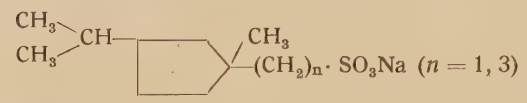
Ein weiteres Vergleichsmaterial ergaben einige ähnlich gebaute Benzolderivate der allgemeinen Formel

Wie aus den Tabellen XXI—XXIV zu ersehen, ist die Wirkung des Zyklopentylringes auf die Oberflächenspannung gegenüber dem Benzolring unverkennbar.

Mit Rücksicht auf eine minimale Schaumfähigkeit wurden keine diesbezüglichen Messungen ausgeführt.

Natriumsulfonate mit einem mehrfach substituiertem Zyklopentanring.

Aus den Arbeiten J. v. Braun's ist zu entnehmen, daß diese Gruppe von Verbindungen den Naphthensulfonaten durchaus entsprechen dürfte. Es wurden zwei Sulfonate dieser Art erhalten, und zwar Natriumsalze der Fencholsulfonsäure und der Fencholäthylsulfonsäure, die der Formel



entsprechen. Die Untersuchung dieser Salze ergab, daß dieselben tatsächlich den aus Naphthensäuren dargestellten in bezug auf deren Löslichkeit, Kristallisation und sonstige Eigenschaften gleichen. Ergebnisse der Bestimmung der Oberflächenspannung und Schaumfähigkeit sind in den Tabellen I, II, XVIII und XIX wie auch auf der Fig. 6 zusammengestellt. Die Schaumfähigkeit des Fencholäthylsulfonates konnte wegen besonders starker Luftemulgierung nicht bestimmt werden.

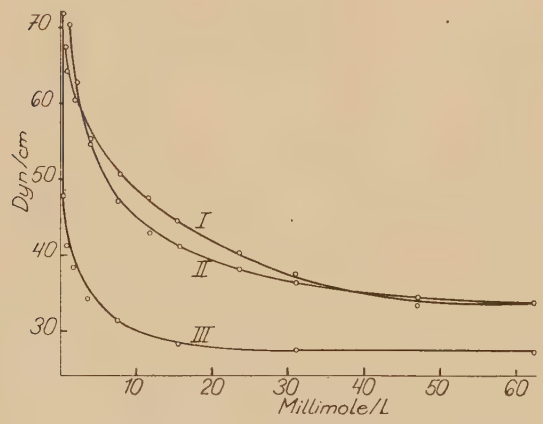


Fig. 6. I. Natriummenthyläthylsulfonat. II. Natriumfencholsulfonat. III. Natriumfencholäthylsulfonat.

Auch im Falle von Verbindungen mit substituierten Ringen kann der ausgesprochene Einfluß des Zyklopentanringes gegenüber dem Zyklohexanringe auf die Oberflächenaktivität beobachtet werden. Dies geht aus dem Verlgeiche der Messungen hervor, die am Fencholäthylsulfonat und dem analog gebauten Menthyläthylsulfonat, das ein Zyklohexanderivat ist, ausgeführt worden sind. Wie aus den mitgeteilten Tabellen (I, II und XX) zu ersehen, ist auch hier die Oberflächenaktivität des Zyklopentanabkömmlings eine größere als beim Zyklohexanderivate.

Diskussion der Ergebnisse.

Im Gegensatze zu den von Lottermoser und Stoll untersuchten Schwefelsäureestern erscheinen Minima der Oberflächenspannung erst bei wesentlich höheren Konzentrationen, so z. B. für das Tetradekanaphthensulfonat, das aliph. naphthen. Sulfonat (M 282) und das Zyklopentylheptylsulfonat bei 11,7 Millimol/Liter, für das Dodekanaphthensulfonat bei 15,6 Millimol/Liter und für das aliph. naphth. Sulfonat (M 253) bei 23,5 Millimol/Liter. Für Naphthensulfonate ist eine Verschiebung des Minimums ins Gebiet der kleineren Konzentrationen bei wachsendem Molekulargewicht festgestellt worden.

In der Tabelle III sind, um einen besseren Vergleich zu ermöglichen, Verbindungen mit 12 Kohlenstoffatomen im Molekül, in der Tabelle IV solche mit 14 Kohlenstoffatomen zusammengestellt. Aus diesen Tabellen geht hervor, daß Sulfonate mit substituiertem Zyklopentanring in bezug auf ihre Oberflächenaktivität bekannte Netzmittel, wie z. B. Igepone, ferner auch Salze von Karbonsäuren gleichen Molekulargewichtes übertreffen.

Die Abhängigkeit des Schaumvolumens kann durch eine fast gerade Linie dargestellt werden, dasselbe ist also dem Molekulargewichte direkt proportional. Auf Fig. 7 ist die Abhängigkeit der Oberflächenspannung der Naphthensulfonatlösungen vom Molekulargewichte dargestellt. Die diese Abhängigkeit darstellenden Kurven, welche für Dekanaphthensulfonate Maxima aufweisen, stimmen mit den von Lascaray für Natriumsalze der Fettsäuren festgestellten Isomolaren

Tabelle III. Oberflächenaktivität von Verbindungen mit 12-C At.

Oberflächenaktive Verbindungen	$\sigma = 59{,}5$	$\sigma = 44{,}0$	$\sigma = 33{,}1$	$\sigma = 29{,}0$
	Konzentration in g/Liter			
Natriumdodekanaphthensulfonat . .	0,18	0,58	2,11	—
Natriumzyklopentylheptylsulfonat . .	0,25	1,52	—	—
Natriumfencholäthylsulfonat	0,09	0,19	1,54	3,38
Natriummenthyläthylsulfonat	0,65	4,55	—	—
Natriumdodezylsulfat[1])	—	0,60	—	—
Natriumlaurat[2])	0,57	1,93	3,23	3,79

Tabelle IV. Oberflächenaktivität von Verbindungen mit 14-C At.

Oberflächenaktive Verbindungen	$\sigma = 59{,}5$	$\sigma = 44{,}0$	$\sigma = 33{,}1$	$\sigma = 29{,}0$
	Konzentration in g/Liter			
Natriumtetradekanaphthensulfonat	0,16	0,20	0,86	3,49
Natriumtetradezylsulfat[1]	—	0,16	0,45	—
Natriummyristat[2]	0,23	1,37	6,81	—
Igepon A[3]	0,31	0,66	1,33	—
Igepon T[3]	0,20	0,50	3,80	—

[1]) A. Lottermoser und F. Stoll, Kolloid-Z. **63**, 49 (1933). [2]) E. L. Lederer, Kolloidchemie der Seifen (Dresden und Leipzig 1932). [3]) E. L. Lederer, Z. angew. Chem. **47**, 119 (1934).

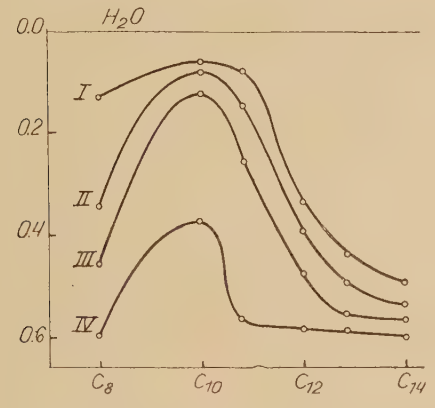


Fig. 7. I. 0,001 n Lösung. II. 0,002 n Lösung. III. 0,0039 n Lösung. IV. 0,0156 n Lösung.

überein. Die Verschiedenheit im Bau der Oktylsulfonate ist auch daraus zu ersehen, daß diese Verbindung trotz der Fähigkeit die Oberflächenspannung zu erniedrigen, nur eine ganz geringe Schaumfähigkeit besitzt.

Natriumsulfonate mit mehrfach substituiertem Zyklopentanring besitzen eine höhere Schaumfähigkeit als solche mit einem einfach substituiertem Ringe, analog ihrer größeren Aktivität in bezug auf die Erniedrigung der Oberflächenspannung. Eine weitere Analogie im Verhalten zeigt das Sulfonat mit einem Zyklohexanringe, dessen Schaumfähigkeit eine geringere ist als des entsprechenden Zyklopentanderivates.

In den Tabellen V und VI sind die Ergebnisse der Schaumfähigkeit einiger oberflächenaktiver Stoffe zusammengestellt. In bezug auf die Schaumzahlbeständigkeit wären an erster Stelle Seifenflocken und das Saponin, an letzter das Nekal zu stellen. Für Substanzen gleicher Herkunft, z. B. für das Dodeka- und Tetradekanaphthensulfonat (K = ca. 0,6) und der Alpha- bzw. Gammasulfonate (K = ca. 0,7) ist der Parallelismus der Schaumzahl recht auffallend.

Zwischen dem Schaumvolumen und der Schaumzahl scheint eine einfache Beziehung nicht zu bestehen. Naphthensulfonate zeichnen

Tabelle V. Charakteristik der Schaumfähigkeit.

Oberflächenaktive Verbindungen	V	k	z	z_0
Igepon VT[1]	280	0,41	22,8	110
Nekal A[2]	760	1,33	12,7	2150
Saponin[3]	650	0,36	36,7	155
Seifenflocken[4]	740	0,16	88,4	160
Natriumgammasulfonat[5]	310	0,70	7,1	115
Natriumalphasulfonat[5]	400	0,67	14,6	210

Tabelle VI. Schaumzahlbestimmungen.

Oberflächenaktive Verbindungen	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0
Seifenflocken[4]	99,6	98,7	97,5	95,8	93,1	88,4	83,0	77,0	—	68,0	—	59,8
Saponin[3]	85,4	68,0	56,8	48,2	41,9	36,7	33,0	29,8	27,3	25,1	23,1	21,8
Igepon VT[1]	—	—	35	30	26,4	22,8	19,5	17,2	15,2	13,6	12,0	10,8
Nekal A[2]	86,8	60,5	41,4	28,1	19,5	12,7	8,2	4,7	—	—	—	—
Natriumgammasulfonat[5]	—	23,8	16,3	11,9	9,0	7,1	5,6	4,6	3,9	3,3	—	—
Natriumalphasulfonat[5]	—	43	31,5	23,7	18,2	14,6	11,6	9,6	7,9	6,5	5,4	4,5

[1]) I. G. Farbenindustrie Akt. 33450 Waschmittel. [2]) Nekal A trocken, I. G. Farbenindustrie Akt. Netzmittel für alle Zwecke. [3]) Saponin crudum E. Merck, Darmstadt. [4]) Seifenflocken „Majde". [5]) S. v. Pilat, J. Sereda und W. Szankowski, Petroleum **29**, Nr. 3, 1 (1933).

sich durch ein besonders großes Schaumvolumen aus und übertreffen in dieser Hinsicht andere aktive Substanzen.

Die Beziehung des Schaumvolumens zur Konzentration der Lösung wurde für das Dodekanaphthensulfonat gemessen und ist aus der Tabelle VII zu ersehen.

Tabelle VII. Schaumvolumen bei 100 ccm Lösung bei 20° nach 30 Sekunden Schütteln.

Konzentration in g/Liter	Schaum in ccm
2,50	750
1,25	500
0,63	300

Tabelle VIII. Natriumtetradekanaphthensulfonat. $C_{14}H_{27}SO_3Na$; M = 298,3.

Konzentration in Millimol	Konzentration in g/Liter	Oberflächenspannung in Dyn/cm bei 20°	
62,5	18,64	30,8	
46,9	13,98	30,8	
31,3	9,33	30,8	
23,5	7,01	30,1	
15,6	4,65	29,4	
11,7	3,49	29,0	Minimum
7,8	2,33	30,4	
5,8	1,73	31,3	
3,9	1,16	32,2	
2,9	0,86	33,1	
2,0	0,59	34,1	
1,5	0,45	35,2	
1,0	0,30	37,3	
0,7	0,21	39,1	
0,5	0,15	65,3	
0,2	0,06	67,6	

Tabelle IX. Natriumdodekanaphthensulfonat. $C_{12}H_{23}SO_3Na$ M = 270,2

Konzentration in Millimol	Konzentration in g/Liter	Oberflächenspannung in Dyn/cm bei 20°	
62,5	16,88	32,7	
46,9	12,66	33,1	
31,3	8,46	32,7	
23,5	6,35	31,3	
15,6	4,22	30,4	Minimum
11,7	3,17	31,3	
7,8	2,11	33,1	
5,8	1,57	35,9	
3,9	1,05	39,1	
2,9	0,78	42,1	
2,0	0,54	44,4	
1,5	0,41	46,7	
1,0	0,27	49,0	
0,7	0,19	57,1	
0,5	0,13	67,2	
0,2	0,05	68,3	
0,1	0,03	68,8	

Tabelle X. Natriumdekanaphthensulfonat. $C_{10}H_{19}SO_3Na$ M = 242,2

Konzentration in Millimol	Konzentration in g/Liter	Oberflächenspannung in Dyn/cm bei 20°	
62,5	15,13	32,2	
46,9	11,36	33,1	
31,3	7,58	37,3	
23,5	5,69	40,9	
15,6	3,78	46,0	
11,7	2,83	51,5	
7,8	1,89	58,9	
5,8	1,40	61,7	
3,9	0,94	64,9	
2,0	0,48	67,6	
1,0	0,24	69,0	
0,5	0,12	69,7	
0,2	0,04	70,4	

Tabelle XI. Natriumsulfonat. M = 282.

Konzentration in Millimol	Konzentration in g/Liter	Oberflächenspannung in Dyn/cm bei 20°	
62,5	17,62	32,2	
46,9	13,22	32,7	
31,3	8,82	32,2	
23,5	6,63	31,3	
15,6	4,40	30,4	
11,7	3,30	29,9	Minimum
7,8	2,20	30,4	
5,8	1,64	31,3	
3,9	1,10	32,7	
2,9	0,82	34,5	
2,0	0,56	37,3	
1,5	0,42	39,1	
1,0	0,28	41,4	
0,7	0,20	42,3	
0,5	0,14	45,6	
0,35	0,10	66,2	
0,2	0,06	67,6	

Tabelle XII. Natriumsulfonat. M = 253.

Konzentration in Millimol	Konzentration in g/Liter	Oberflächenspannung in Dyn/cm bei 20°	
62,5	15,81	33,4	
46,9	11,86	33,1	
31,3	7,92	31,5	
25,0	6,32	30,4	
23,5	5,94	29,9	Minimum
17,9	4,53	30,4	
15,6	3,95	32,2	
11,7	2,96	35,0	
7,8	1,97	39,1	
5,8	1,47	44,2	
3,9	0,99	55,2	
2,0	0,50	63,0	
1,0	0,25	68,1	
0,5	0,13	69,0	
0,2	0,05	69,7	

Tabelle XIII. Natriumoktylsulfonat.
$C_8H_{16}SO_3Na$ M = 215

Konzentration in Millimol	Konzentration in g/Liter	Oberflächenspannung in Dyn/cm bei 20°
62,5	13,43	24,4
46,9	10,08	25,1
31,3	6,73	25,8
23,5	5,05	27,4
15,6	3,35	29,9
11,7	2,52	32,0
7,8	1,68	34,5
5,8	1,25	37,3
3,9	0,84	39,6
2,9	0,62	40,9
2,0	0,43	48,3
1,5	0,32	56,1
1,0	0,21	64,0
0,7	0,15	66,5
0,5	0,11	67,9
0,2	0,04	69,5

Tabelle XIV. Natriumzyklopentylsulfonat.
$C_5H_9SO_3Na$ M = 172,1

Konzentration in Millimol	Konzentration in g/Liter	Oberflächenspannung in Dyn/cm bei 20°
62,5	10,76	68,1
31,3	5,38	68,1
15,6	2,68	68,6
7,8	1,34	68,8
3,9	0,67	69,0
2,0	0,34	65,5

Tabelle XV. Natriumzyklopentyläthylsulfonat.
$C_5H_9(CH_2)_2SO_3Na$ M = 200,2

Konzentration in Millimol	Konzentration in g/Liter	Oberflächenspannung in Dyn/cm bei 20°
62,5	12,51	65,8
31,3	6,26	67,2
15,6	3,12	67,9
7,8	1,56	68,6
3,9	0,78	68,8
2,0	0,40	69,0

Tabelle XVI. Natriumzyklopentylbutylsulfonat
$C_5H_9(CH_2)_4SO_3Na$ M = 228,2

Konzentration in Millimol	Konzentration in g/Liter	Oberflächenspannung in Dyn/cm bei 20°
62,5	14,25	52,9
46,9	10,69	53,8
31,3	7,14	57,1
23,5	5,36	59,8
15,6	3,56	62,8
11,7	2,67	64,4
7,8	1,78	66,4
3,9	0,89	68,1
2,0	0,46	69,0

Tabelle XVII. Natriumzyklopentylheptylsulfonat. $C_5H_9(CH_2)_7SO_3Na$ M = 270,2

Konzentration in Millimol	Konzentration in g/Liter	Oberflächenspannung in Dyn/cm bei 20°	
62,5	16,89	39,6	
46,9	12,67	39,6	
31,3	8,46	39,6	
23,5	6,35	39,1	
15,6	4,22	38,2	
11,7	3,16	37,9	Minimum
7,8	2,11	41,4	
5,8	1,57	43,7	
3,9	1,05	46,9	
2,9	0,78	49,4	
2,0	0,54	52,7	
1,5	0,40	54,8	
1,0	0,27	58,4	
0,5	0,14	64,8	
0,2	0,05	68,5	

Tabelle XVIII. Natriumfencholsulfonat.
$C_{10}H_{19}SO_3Na$ M = 242,2

Konzentration in Millimol	Konzentration in g/Liter	Oberflächenspannung in Dyn/cm bei 20°
62,5	15,13	33,1
46,9	11,36	34,4
31,3	7,58	36,7
23,5	5,69	38,4
15,6	3,75	41,3
11,7	2,83	42,7
7,8	1,89	47,0
5,8	1,40	50,6
3,9	0,94	54,7
2,9	0,70	58,0
2,0	0,48	62,8
1,5	0,36	67,3
1,0	0,24	70,5
0,5	0,12	72,0

Tabelle XIX. Natriumfencholäthylsulfonat.
$C_{12}H_{23}SO_3Na$ M = 270,2

Konzentration in Millimol	Konzentration in g/Liter	Oberflächenspannung in Dyn/cm bei 20°
62,5	16,89	27,3
31,3	8,45	27,3
15,6	4,22	28,3
7,8	2,11	31,2
5,8	1,57	32,6
3,9	1,05	34,5
2,9	0,78	36,0
2,0	0,54	38,4
1,5	0,41	40,3
1,0	0,27	42,2
0,7	0,19	44,1
0,5	0,14	48,0
0,2	0,05	72,0

Tabelle XX. Natriummenthyläthylsulfonat.
$C_{12}H_{23}SO_3Na$ M = 270,2

Konzentration in Millimol	Konzentration in g/Liter	Oberflächenspannung in Dyn/cm bei 20°
62,5	16,89	33,6
46,9	12,67	33,6
31,3	8,45	37,7
23,5	6,35	40,7
15,6	4,22	44,6
11,7	3,16	47,4
7,8	2,11	50,6
5,8	1,57	52,9
3,9	1,05	55,2
2,9	0,78	58,0
2,0	0,54	60,7
1,5	0,41	62,6
1,0	0,27	64,0
0,7	0,19	65,8
0,5	0,14	67,6

Tabelle XXI. Natriumphenyläthylsulfonat.
$C_6H_5(CH_2)_2SO_3Na$ M = 208,1

Konzentration in Millimol	Konzentration in g/Liter	Oberflächenspannung in Dyn/cm bei 20°
62,5	13,01	68,6
41,7	8,68	69,0
28,7	5,78	69,5
18,5	3,85	69,5
12,4	2,57	69,9
8,2	1,70	69,9
5,5	1,14	69,9
3,7	0,77	70,4
2,4	0,49	70,4
1,6	0,32	70,4
1,1	0,22	70,4

Im Hinblick auf die von Reed und Tartar veröffentlichten Löslichkeitsbestimmungen mehrerer aliphatischer Natriumsulfonate wurde an den im Laufe dieser Untersuchung dargestellten Substanzen die Löslichkeit in Wasser bei Zimmertemperatur (ca. 18° C) ausgeführt. Die Messungen wurden nicht im Thermostaten bei Einhaltung genauer Temperaturen ausgeführt, besitzen daher nur einen Vergleichswert. Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle XXV zusammengestellt,

Tabelle XXII. Natriumphenylpropylsulfonat.
$C_6H_5(CH_2)_3SO_3Na$ M = 222,2

Konzentration in Millimol	Konzentration in g/Liter	Oberflächenspannung in Dyn/cm bei 20°
62,5	13,88	62,1
41,7	9,26	64,9
28,7	6,17	68,1
18,5	4,11	68,6
12,4	2,75	69,5
8,2	1,82	69,5
5,5	1,22	69,5
3,7	0,82	69,9
2,4	0,53	69,9
1,6	0,35	69,9
1,1	0,24	70,4

Tabelle XXIII. Natriumphenylbutylsulfonat.
$C_6H_5(CH_2)_4SO_3Na$ M = 236,2

Konzentration in Millimol	Konzentration in g/Liter	Oberflächenspannung in Dyn/cm bei 20°
62,5	14,76	56,1
41,7	9,85	60,7
28,7	6,56	65,3
18,5	4,37	65,8
12,4	9,93	66,7
8,2	1,94	68,6
5,5	1,30	70,4
3,7	0,87	70,4
2,4	0,57	70,4
1,6	0,38	70,4
1,1	0,26	70,4

Tabelle XXIV. Natriumbutylphenylsulfonat.
$CH_3(CH_2)_3 \cdot C_6H_4SO_3Na$ M = 236,2

Konzentration in Millimol	Konzentration in g/Liter	Oberflächenspannung in Dyn/cm bei 20°
62,5	14,76	49,7
41,7	9,85	54,8
28,7	6,56	57,5
18,5	4,37	60,7
12,4	9,93	64,0
8,2	1,94	65,8
5,5	1,30	66,7
3,7	0,87	68,6
2,4	0,57	69,0
1,6	0,38	69,5
1,1	0,26	70,4

Tabelle XXV. Löslichkeit der Sulfonate bei Zimmertemperatur.

Natriumsulfonate	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{12}	C_{14}
Zyklopentylalkylsulfonate . . .	37,1	—	7,8	—	12,3	—	17,9	—
N-aliphatische Sulfonate[1]) . .	—	—	—	74,40	—	4,55	0,25	0,04
Phenylalkylsulfonate		36,3[2])	26,4[3])	10,7	11,5	6,5	—	—
Butylphenylsulfonat						30,9		
β-Naphthalinsulfonat[4])						5,7		
Naphthensulfonate	—	—	—	—	—	—	37	23
Menthyläthylsulfonat							26,8	

[1]) Bei 25°, Reed und Tartar, J. Amer. chem. Soc. **58**, 323 (1936). [2]) Beilstein, XI, 28 (bei 30°). [3]) Bei 22—24°. [4]) Beilstein, XI. 173 (bei 23,9°).

in welcher des leichteren Vergleiches wegen auch einige Messungen anderer Autoren aufgenommen worden sind. Auffallend ist die Leichtlöslichkeit der Naphthensulfonate C_{12} und C_{14}, welche die der n-aliphatischen um ein Vielfaches übersteigt, desgleichen der große Unterschied in der Löslichkeit des im Benzolkern sulfonierten Butylphenylsulfonates und des Isomeren, welches am Ende der Seitenkette die Sulfongruppe trägt.

Zusammenfassung.

Naphthensulfonate, in welchen die Sulfongruppe primär gebunden ist, sind im Gegensatz zu Alkylsulfonaten gleicher Molekulargröße leicht löslich, gut kristallisierbar und sind ausgesprochen kapillaraktiv.

Sulfonate, welche einen durch kurze aliphatische Seitenketten substituierten Zyklopentanring besitzen, sind besonders stark aktiv.

Derivate des Zyklopentans sind stärker aktiv als die des Zyklohexans.

Sulfonate mit Zyklopentanring lassen Minima in den Werten der Oberflächenspannung ihrer wässerigen Lösungen erkennen. Diese Minima verschieben sich bei steigendem Molekulargewicht in das Gebiet kleinerer Konzentrationen.

Naphthensulfonate aus Naphthensäuren durch Ersatz der Karboxylgruppe durch die Gruppe $-CH_2SO_3Na$ dargestellt, stellen eine neue Klasse aktiver Stoffe dar, deren Aktivität jene der bekannten technischen oberflächenaktiven Substanzen wesentlich übertrifft.

Aus dem Laboratorium für organische Chemie des Chemischen Instituts der König-Alexander-Universität in Laibach, Ljubljana, Jugoslawien.

Nachweis saurer Gruppen in der nativen Zellulose durch Salzbildung mit Kristallviolettbase.

Von M. Rebek (Laibach, Ljubljana, Jugoslawien).

Nach Versuchen von A. Hillinger.

(Eingegangen am 27. Juni 1940)

Die Affinität der Zellulose für basische Stoffe war Gegenstand vieler Experimentaluntersuchungen[1]). So ermittelte man die Aufnahmefähigkeit der Faser für Alkalien, Erdalkalien und Ammoniak, ferner für starke organische Basen, wie Tetramethyl-ammonium-, Phenyl-trimethyl-ammonium-, Guanidonium- und Trimethyl-sulfonium-hydroxyd. Man war bemüht, die Absorption chemisch zu deuten und suchte nach stöchiometrischen Verhältnissen zwischen $C_6H_{10}O_5$ und der Menge der aufgenommenen basischen Stoffe. Das Bild, das sich auf Grund zahlreicher Experimente ergab, war keineswegs einheitlich. So nahm Vieweg zwei Verbindungen der Zellulose mit NaOH, $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH$ und $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot 2\,NaOH$ an, während Thiess keinerlei festes Verhältnis zwischen Natronlauge und Zellulose ermitteln konnte. Kalte Lösungen von KOH wurden ähnlich wie NaOH absorbiert, wogegen siedende keinerlei Base an die Faser abgaben. Lithiumhydroxyd scheint definierte Verbindungen zu bilden, da verschiedentlich stöchiometrische Verhältnisse entsprechend der Formel $C_6H_{10}O_5 + {}^1/_2\,LiOH$ beobachtet werden konnten. Liepatoff untersuchte das System Zellulose + $Ba(OH)_2$ nach Vieweg's Methode und kam zu dem Schluß, daß ein Alkoholat vom Typus $[2(C_6H_{10}O_5)Ba(OH)_2]_2$ gebildet wird.

Versuche mit den obenerwähnten organischen Basen ließen Verbindungen derselben mit $C_6H_{10}O_5$ im Verhältnis 1:3 bzw. 4:1 bzw. 3:4 und 1:2 Äquivalente annehmen.

Manche Forscher sind der Ansicht, daß bei der Reaktion von Zellulose mit Alkali Absorption neben chemischer Bindung stattfindet, wobei letztere in den Versuchsergebnissen derart überdeckt wird, daß daraus nur schwer auf definierte Verbindungen geschlossen werden kann.

Es ist klar, daß starke Basen mit ihrer Fähigkeit, hydroxylhaltige Stoffe in Alkoholate umzuwandeln, kaum geeignet sind, eine Unterscheidung zwischen alkoholischen und vielleicht vorhandenen, typisch sauren Hydroxylgruppen in der Zellulose möglich zu machen.

Nun hat in neuerer Zeit E. Schmidt[2]) konduktometrische Titrationen der nativen Zellulose durchgeführt und aus den Resultaten geschlossen, daß diese 0,282 Proz. saure Gruppen, berechnet als Karboxyl, enthält. E. Schmidt spricht die

[1]) Literaturzusammenstellung bis 1930 siehe bei M. Samec, Colloid Chemistry of Cellulose in J. Alexander, Colloid Chemistry, theoretical and applied (New York 1932), S. 4.

[2]) E. Schmidt und Mitarbeiter, Zur Kenntnis der Zellulose nativer Zusammensetzung aus Baumwolle. Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 542 (1935); **69**, 366 (1936); Zur Kenntnis des Buchenholzes. Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 2345 (1937).

Zellulose als eine Karbonsäure von mittlerer Stärke an.

Im Zuge der Arbeiten, welche das Studium von reaktiven Stellen in organischen Molekülen an Hand von Umsetzungen derselben mit Pseudobasen und Pseudosäuren zum Gegenstande hatten, stellten wir uns auch die Aufgabe, die sauren Gruppen in der Zellulose durch eine Pseudobase aufzudecken. Dabei gingen wir von der Überlegung aus, daß unerwünschte Einwirkungen auf das Molekül des Polysaccharids, wie solche bei Verwendung starker Basen immerhin im Bereich der Möglichkeit liegen, in diesem Falle ausbleiben müßten. Auch war anzunehmen, daß nur typisch saure Molekülbestandteile auf die Pseudobase einwirken würden. Nebenher hatte man es in der Hand, eine Pseudobase von geeigneter Molekülgröße und brauchbarem Farbenumschlag zu wählen, um so selbst kleine Mengen von Säure erkennen und bestimmen zu können.

Wir führten unsere Versuche an nativer Zellulose (Baumwolle) mit der farblosen Base des Kristallvioletts durch.

Die Reaktion der Kristallviolettbase mit einer Säure verläuft bekanntlich nach dem Schema:

$$[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_3C{-}OH \rightarrow \rightarrow [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_3C\}^+OH^- \quad \text{I}$$

$$[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_3C\}^+OH^- + Ac^-H^+ = = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_3C\}^+Ac^- + H_2O. \quad \text{II}$$

I wird durch Wasserstoffionen katalytisch stark beeinflußt; das Produkt der Reaktion II ist intensiv farbig.

Ein Vorversuch ergab, daß native Zellulose durch Lösungen der Pseudobase angefärbt wird. Um ein Bild über eine eventuelle Mitwirkung der Hydroxylgruppen zu gewinnen, führten wir Versuche mit hydroxylhaltigen, karboxylfreien organischen Verbindungen durch.

Dabei konnten wir feststellen, daß Trauben- und Rohrzucker in Petroläther, Azeton oder Benzol keinerlei nennenswerte Mengen von Kristallviolettbase fixieren. Die Anfärbung der Zellulose muß daher wohl auf die Wirkung anderer Gruppen zurückgeführt werden. Somit besteht prinzipiell die Möglichkeit, aus der Bildung des Farbstoffes und seiner Menge auf die Azidität des Polysaccharids zu schließen.

Zu den diesbezüglichen Versuchen diente uns vollkommen unbehandelte Baumwolle, welche nach Extraktion mit Benzol-Alkohol (Entfettung) zur Verwendung gelangte. In verschiedenen Lösungsmitteln wurden Proben davon mit reiner Kristallviolettbase tagelang geschüttelt, hierauf die überschüssige Base entfernt und der an der Faser gebildete Farbstoff mit verdünnter Schwefelsäure weggelöst. Seine schwefelsaure Lösung wurde konzentriert und bis zur völligen Zerstörung der organischen Substanz gekocht. Danach erfolgte die Bestimmung des gebildeten Ammoniaks durch Titration mit $^1/_{10}$ bzw. $^1/_{20}$ n Lauge.

1 g Zellulose mit einem Gehalt von 0,0028 g Karboxyl sollte bei quantitativer Salzbildung 0,0242 g Kristallviolettbase fixieren. Die Verwendbarkeit der Mikro-Kjeldahl-Methode zur Bestimmung solcher Mengen Pseudobase konnten wir durch Belegsanalysen beweisen.

Auf Grund zahlreicher, stark variierter Versuche machten wir folgende Feststellungen:

1. Die Menge der von der Zellulose fixierten Base ist nur ein Teil — etwa 15 Proz. — derjenigen Menge, die auf Grund des Karboxylgehaltes bei quantitativer Reaktion zu erwarten wäre.

2. Die Menge der fixierten Base hängt von den Versuchsbedingungen ab. Bei genauer Einhaltung derselben können annähernd reproduzierbare Resultate erreicht werden.

3. Das System Zellulose + Base in Wasser + Äther untersuchten wir bezüglich der Dauer der Einwirkung. Dabei ergab es sich, daß nach ungefähr 20stündigem Schütteln die Grenze des Aufnahmevermögens der Zellulose für die Base erreicht wird. Selbst 70stündiges Schütteln änderte praktisch nichts am Resultat.

Die Versuche wurden in Wasser, Petroläther, Äther, Benzol und Wasser + Äther durchgeführt. Zur Entfernung der überschüssigen Base extrahierten wir gewöhnlich die angefärbte Faser im Soxhlet mit Äther so lange, bis letzterer keinen Rückstand mehr aufwies. Die Versuche in Wasser + Äther zeigten eine Komplikation insofern, als das Wasser ebenfalls gefärbt war und bei Entfernung desselben aus der Zellulose das Waschwasser immer wieder gefärbt ablief, wobei die Farbe der Faser zusehends nachließ. Wir gelangten zur Überzeugung, daß dabei das Salz der Zellulose mit der Kristallviolettbase allmählich hydrolysiert wird, worauf die jeweils anfallenden geringen Basenmengen eventuell von der Kohlensäure des Wassers zum farbigen Karbonat umgesetzt werden.

Um die Fehlerquelle beim Auswaschen zu vermeiden, ließen wir bei den Versuchen in Wasser und Wasser + Äther neben dem eigentlichen Versuch einen Parallelversuch ohne Baumwolle laufen und zogen dann die im Parallelversuch vom Wasser gelöste Base von der im

eigentlichen Versuch auf der Faser und im Wasser befindlichen Basenmenge ab.

Nun machten wir aber die Erfahrung, daß die Systeme in Wasser + Äther zu den weitaus größten Ausbeuten an Base führten, wenn die Base, die sich in der (gefärbten) wässerigen Phase gelöst befand, zu der von der Faser direkt fixierten dazugeschlagen und von dieser Summe die Basenmenge abgezogen wurde, welche sich im Parallelversuch ohne Baumwolle im Wasser löste. Die so resultierenden Zahlen waren etwa doppelt so hoch wie jene, welche in den Systemen mit Äther, Petroläther, Wasser und Benzol erhalten wurden. Diese Basenmengen sind wohl nicht auf die bloße Reaktion zwischen den sauren Gruppen der Faser und der Base zurückzuführen. Vielmehr dürfte das komplizierte System Wasser + Äther + Faser + Pseudobase wegen der mannigfachen Grenzflächen in besonderer Weise reagieren. Salzartig schon gebundene Base könnte durch das Wasser wieder hydrolytisch abgespalten werden, worauf die freigewordene Karboxylgruppe neue Pseudobase umzulagern und zu fixieren vermag. Auf diese Weise wird Pseudobase aus dem Äther auf die Faser und von da auf das Wasser übertragen, so daß endlich Wasser und Faser gefärbt sind, und zwar ersteres bedeutend stärker als das Wasser im Parallelversuch ohne Baumwolle. Somit erscheint die Baumwolle als eine Art Katalysator zur Überführung der Pseudobase in ihre wasserlösliche, salzartige Form.

Ein Augenmerk soll auch auf die Möglichkeit gerichtet werden, daß die Base mit den sauren Gruppen esterartige Bindungen eingehen könnte. Solche Produkte müßten zwar farblos sein. Nach unserer Methode würden sie jedoch mitbestimmt werden. Da kaum anzunehmen ist, daß die Hydroxylgruppen des Polysaccharids mit der Pseudobase unter Bildung ätherartiger Verbindungen reagieren (unsere Erfahrungen an den Zuckern schließen diese Möglichkeit aus), wäre das Auftreten von Estern doch nur ein Argument für das Vorhandensein von Karboxylgruppen.

Experimenteller Teil.

Native Baumwolle aus der Spinnerei in Litija wurde im Soxhlet mit Benzol-Alkohol (1:1) etwa 24 Stunden und hierauf noch ebensolang mit Alkohol extrahiert. Trocknung der lufttrockenen Faser über P_2O_5 im Vakuum bei 100° ergab einen Gewichtsverlust, der 8,23 Proz. Feuchtigkeit entsprach.

Die Base des Kristallvioletts reinigten wir durch wiederholte Kristallisation aus Azeton und überzeugten uns von ihrer Reinheit durch die Bestimmung ihres Stickstoffgehalts.

Abgewogene Mengen Base wurden mit 5 ccm H_2SO_4 und 1,5 g $CuSO_4 + K_2SO_4$ (1:3) bis zur Farblosigkeit erhitzt. Nach der Neutralisation und dem Übertreiben des Ammoniaks in vorgelegte $^1/_{10}$ n H_2SO_4 erfolgte Rücktitration mit $^1/_{10}$ n Lauge und Methylrot als Indikator.

1 ccm $^1/_{10}$ n NaOH entspricht 0,001401 g Stickstoff, 0,01298 g Base und 0,001501 g COOH.

43,6 mg Base gaben 4,69 mg Stickstoff entsprechend 43,5 mg Base,
22,0 mg Base gaben 2,37 mg Stickstoff entsprechend 22,1 mg Base,
47,4 mg Base gaben 5,13 mg Stickstoff entsprechend 47,6 mg Base.

Auf diese Weise führten wir alle Bestimmungen der Base durch*).

Anfärbung der Zellulose in Äther. 3,5 g entfettete und fein zerschnittene Faser wurden in 200 ccm Äther mit 108,0 mg (diese Menge entspricht dem Schmidt'schen Karboxylgehalt) durch 20 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Die schwach gefärbte Baumwolle behandelten wir zur Entfernung der überschüssigen Base im Soxhlet mit Äther und trockneten sie hierauf über P_2O_5 bei 100° im Vakuum. 2,7724 g solcher Baumwolle wurden mit verdünnter H_2SO_4 gründlich ausgezogen und die schwefelsaure Lösung auf den Stickstoffgehalt untersucht. Es wurden 1,34 ccm $^1/_{20}$ n Lauge verbraucht, was einem Stickstoffgehalt von 0,94 mg entspricht.

1 g trockene Baumwolle fixierten 3,14 mg Base;

daraus 0,036 Proz. COOH bzw. 12,88 Proz. der Schmidt'schen Zahl.

Trocknung der Baumwolle über P_2O_5 bei etwa 100° im Vakuum bis zur Konstanz ergab eine Gewichtsabnahme, die 8,23 Proz. entsprach. Berücksichtigen wir dies, dann resultiert:

1 g lufttrockene Baumwolle fixierten 2,88 mg Base;

daraus 0,033 Proz. COOH bzw. 11,85 Proz. der Schmidt'schen Zahl.

Anfärbung in Wasser. 1 g lufttrockene Baumwolle in 200 ccm Wasser schüttelten wir mit 24,2 mg Base 20 Stunden (I). Daneben lief ein Parallelversuch ohne Baumwolle, um die Wirkung des Wassers auf die Base kennenzulernen (II).

*) Dem Ammoniakstickstoff entsprechen ccm Lauge, da wir immer zuerst im Blindversuch die Laugenmenge bestimmten, die von der vorgelegten H_2SO_4 verbraucht wurde, und davon die im eigentlichen Versuch verbrauchte Laugenmenge abzogen.

Sowohl die Faser als auch das Wasser waren gefärbt; desgleichen das Wasser im Parallelversuch. I enthielt 8,61 mg Base auf der Faser und im Wasser, II 5,09 mg Base.

Nun könnte man die Differenz I—II = 3,52 mg als die von der Baumwolle fixierte Basenmenge ansehen. Dies würde für lufttrockene Baumwolle einem Gehalt von 0,04 Proz. Karboxyl (14,54 Proz. der Schmidt'schen Zahl) entsprechen.

Anfärbung in Petroläther. 1 g lufttrockene Baumwolle in 200 ccm Petroläther schüttelten wir mit 24,2 mg Base durch 20 Stunden. Nach Abgießen des Petroläthers und Extraktion der angefärbten Faser mit Äther bestimmten wir den Farbstoff auf der Faser.

1 g lufttrockene Baumwolle fixierte 3,64 mg Base.

Daraus 0,042 Proz. COOH bzw. 15,04 Proz. der Schmidt'schen Zahl.

Anfärbung in Benzol. Je 2 g exsikkatortrockene[3]) Baumwolle wurden mit 44,4 mg Base in 100 ccm Benzol 20 Stunden lang geschüttelt. Die gefärbte Faser schüttelten wir dreimal mit je 50 ccm Benzol auf der Maschine aus und bestimmten nach dem Trocknen ihren Stickstoffgehalt.

I. 1 g exsikkatortrockene Baumwolle fixierte 3,26 mg Base,

II. 1 g exsikkatortrockene Baumwolle fixierte 3,70 mg Base.

Daraus: I. 0,038 Proz. COOH bzw. 13,5 Proz. der Schmidt'schen Zahl.

II. 0,043 Proz. COOH bzw. 15,3 Proz. der Schmidt'schen Zahl.

1,6655 g exsikkatortrockene Baumwolle und 31,5 mg Base wurden in 100 ccm Benzol 20 Stunden hindurch geschüttelt. Die Faser befreiten wir von überschüssiger Base durch 8maliges Ausschütteln mit je 30 ccm Benzol und extrahierten sie hernach noch im Soxhlet mit Benzol.

1 g Baumwolle (exsikkatortrocken) fixierte 3,38 mg Base.

Daraus 0,039 Proz. COOH bzw. 14,0 der Schmidt'schen Zahl.

Anfärbung in Wasser + Äther. Je 1 g lufttrockene Baumwolle und 24,2 mg Base schüttelten wir in 100 ccm Wasser + 100 ccm Äther durch 20, 40, 60 und 80 Stunden. Daneben lief immer ein Parallelversuch ohne Baumwolle. Die Faser und das Wasser des Hauptversuchs wie auch das Wasser des Parallelversuchs waren gefärbt. Nach dem Auspressen der Baumwolle erfolgte Extraktion derselben mit Äther im Soxhlet, während das Wasser des Hauptversuchs und des Parallelversuchs mit je 50 ccm Äther fünfmal ausgeschüttelt wurden. Hierauf bestimmten wir den Farbstoff auf der Faser und in der wässerigen Phase des Haupt- und Parallelversuchs.

20stündiges Schütteln:
Faser 0,67 ccm $^1/_{20}$ n NaOH = 4,34 mg Base,
Wasser 0,76 ccm $^1/_{20}$ n NaOH = 4,88 mg Base,
Parallelversuch
Wasser 0,30 ccm $^1/_{20}$ n NaOH = 1,96 mg Base.

20stündiges Schütteln:
Faser 0,65 ccm $^1/_{20}$ n NaOH = 4,21 mg Base,
Wasser 0,67 ccm $^1/_{20}$ n NaOH = 4,35 mg Base,
Parallelversuch
Wasser 0,16 ccm $^1/_{20}$ n NaOH = 1,04 mg Base.

40stündiges Schütteln:
Faser 0,77 ccm $^1/_{20}$ n NaOH = 4,99 mg Base,
Wasser 0,79 ccm $^1/_{20}$ n NaOH = 5,12 mg Base,
Parallelversuch
Wasser 0,43 ccm $^1/_{20}$ n NaOH = 2,79 mg Base.

60stündiges Schütteln:
Faser 0,75 ccm $^1/_{20}$ n NaOH = 4,86 mg Base,
Wasser 0,69 ccm $^1/_{20}$ n NaOH = 4,47 mg Base,
Parallelversuch
Wasser 0,25 ccm $^1/_{20}$ n NaOH = 1,62 mg Base.

80stündiges Schütteln:
Faser 0,68 ccm $^1/_{20}$ n NaOH = 4,41 mg Base,
Wasser 0,74 ccm $^1/_{20}$ n NaOH = 4,79 mg Base,
Parallelversuch
Wasser 0,23 ccm $^1/_{20}$ n NaOH = 1,49 mg Base.

Die auf der Faser gefundenen Mengen Base sind durchwegs höher als in den vorhergehenden Versuchen; sie entsprechen 17 bis 20,5 Proz. der Schmidt'schen Zahl. Der Unterschied gegen die Versuche in andern Lösungsmitteln mag dadurch bedingt sein, daß das Wasser von der Faser nur ganz roh entfernt wurde.

Zählen wir die Basenmenge der wässerigen Phase zur Basenmenge auf der Faser dazu und ziehen davon die Basenmenge im Wasser des Parallelversuchs ab, dann erhalten wir folgende Zahlen:

Auf 1 g lufttrockene Baumwolle kommen:
I 7,27 mg Base = 0,084 % COOH bzw. 30,0 %
II 7,52 mg Base = 0,087 % COOH bzw. 31,1 %
III 7,32 mg Base = 0,085 % COOH bzw. 30,24 %
IV 7,71 mg Base = 0,089 % COOH bzw. 31,85 %
V 7,71 mg Base = 0,089 % COOH bzw. 31,85 %
der Schmidt'schen Zahl.

Wir haben schon im allgemeinen Teil darauf hingewiesen, daß sich diese hohen Karboxylzahlen nicht in ihrer Gänze auf die von der Faser fixierte Base beziehen können.

[3]) Über Chlorkalzium.

Zusammenfassung.

Es wurde der Versuch unternommen, mit Hilfe einer Pseudobase die sauren Gruppen in der nativen Zellulose aufzudecken und zu bestimmen.

Farblose Kristallviolettbase wurde in verschiedenen Medien mit Zellulose (Baumwolle) geschüttelt, wobei Anfärbung der Faser beobachtet werden konnte. Durch Weglösen des Farbstoffs von der Faser und Bestimmung des Stickstoffgehalts ermittelten wir die von einer bestimmten Menge Baumwolle fixierte Base.

1 g lufttrockene Baumwolle fixierte:

Medium:	mg Base:	entsprechen Proz. COOH
Äther	2,88	0,033
Wasser	3,52	0,041
Petroläther	3,64	0,042
Benzol (exsikkatortrockene Baumwolle)	3,45 (Mitte)	0,040

Die Zahlen für Wasser, Petroläther und Benzol stimmen ziemlich gut überein. Die niedrige Ätherzahl ist wohl so zu erklären, daß Äther den Übergang der Pseudoformen in ionogene stark hemmt.

Die durch die Reaktion mit der Kristallviolettbase ermittelten Karboxylwerte sind bedeutend kleiner als diejenigen, welche von E. Schmidt auf Grund konduktometrischer Titrationen gewonnen wurden. Es ist nun allerdings möglich, daß die Karboxylgruppen der Zellulose unter den Versuchsbedingungen nicht quantitativ mit der Kristallviolettbase in Reaktion treten, sondern sich nach Maßgabe ihrer Stärke mit derselben umsetzen. Dann wäre der Eintritt der Reaktion ein Beweis für das Vorhandensein von sauren Gruppen bestimmter Mindeststärke, während man sich die fixierte Menge Base von dem Säuregehalt und der Säurestärke abhängig zu denken hätte. Vielleicht wird eine weitere Charakteristik der Baumwolle und ähnlicher hochkomplizierter organischer Substanzen auf Grund einer „Kristallviolettzahl" möglich sein.

Das Studium dieser Verhältnisse hoffen wir durch Experimente an Systemen mit bekannten Säuremengen fördern zu können.

Desgleichen sollen Versuche über den Einfluß der Temperatur und Konzentration angestellt werden.

Aus dem Universitäts-Institut für Angewandte Optik, Jena.

Entwicklungs-Beschleunigungen.

Von Lüppo-Cramer (Jena). (Eingegangen am 1. Juli 1940)

In einer gleichbetitelten Arbeit[1]) sowie einer sich daran anschließenden weiteren „Zur Adsorptionstheorie der Entwicklung"[2]) wurden u. a. die Eigenarten des Hydrochinon-Entwicklers erörtert, wonach die für diesen so charakteristische Beschleunigung durch verschiedene Agenzien mit der von P. Wulff und K. Seidl[3]) aufgestellten Adsorptionstheorie in Einklang gebracht werden konnte. Nach diesen Forschern beruht die starke Beschleunigung der Hydrochinon-Entwicklung durch Thalloionen darauf, daß dem Bromsilber durch die Thalloionen eine positive Ladung erteilt wird, die ihrerseits eine Begünstigung der Adsorption des Hydrochinonat-Ions durch das Bromsilber zur Folge hat.

Es lag daher nahe, daß auch die gewaltige Beschleunigung der Hydrochinon-Entwicklung durch basische Farbstoffe darauf zurückgeführt werden kann, daß dem negativ geladenen Bromsilber eine positive Ladung durch die Farbstoffe erteilt wird. Anderseits kann man auch annehmen, daß die Überlegenheit des sulfitfreien Hydrochinon-Entwicklers über den normalerweise sulfithaltigen darauf beruht, daß im ersteren Falle sofort kolloide Oxydationsprodukte in reichlicher Menge gebildet werden, die gleichfalls eine erhöhte Adsorbierbarkeit des Entwicklers zur Folge haben. Daß jene Beschleunigungsreaktionen bei den andern gebräuchlichen Entwicklern im allgemeinen nicht auftreten, liegt dann offenbar daran, daß diese Substanzen, insbesondere die basischen Amidophenole, selbst ohne weiteres vom Bromsilber adsorbiert werden und daher einer besonderen Unterstützung durch eine Aufladung des Bromsilbers nicht mehr bedürfen.

Während die normale, d. h. sulfithaltige Hydrochinon-Lösung immerhin ein ausgezeichneter Entwickler ist, liegen die Verhältnisse bei der Gallussäure so, daß man dieser Substanz, die zu den Zeiten der Kollodiumplatten mit ihrer

---

[1]) Lüppo-Cramer, Photogr. Korresp. **75**, 81 (1939).

[2]) Lüppo-Cramer, Photogr. Korresp. **75**, 97 (1939).

[3]) P. Wulff und K. Seidl, Z. wiss. Photogr. **28**, 239 (1930).

physikalischen Hervorrufung noch eine erhebliche Rolle spielte, das Vermögen zu einer chemischen Entwicklung des Bromsilbers fast gänzlich absprach[4]). In der Tat ist das Entwicklungsvermögen einer alkalischen und zugleich sulfithaltigen Gallussäure-Lösung sehr gering, doch beobachtete der Verfasser schon im Jahre 1901 in einer Arbeit: „Verkannte Entwickler“[5]), daß auch eine alkalische Gallussäure-Lösung immerhin ein erhebliches Hervorrufungs-Vermögen besitzt, wenn man in der Lösung das Sulfit fort läßt. Auch hier treten also, offenbar ganz ähnlich wie beim Hydrochinon, wieder die Oxydationsprodukte beschleunigend ins Spiel.

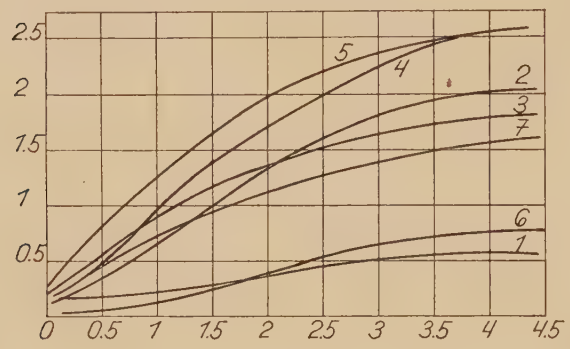


Fig. 1

Fig. 1 zeigt diese Wirkung. Die Entwicklung (einer Diapositivplatte) erfolgte in einer Mischung von 50 ccm 1proz. Gallussäure-Lösung mit 50 ccm 10proz. Pottasche-Lösung, einerseits ohne Sulfit, anderseits in der gleichen Lösung, die noch 3 g Na_2SO_3 enthielt; in beiden Fällen dauerte die Entwicklung 8 Minuten: Kurve 1 mit, Kurve 2 ohne Sulfit. Die Beschleunigung der Entwicklung mit Gallussäure durch die in der sulfitfreien Lösung sofort entstehenden Oxydationsprodukte verläuft also ganz analog wie bei der Hervorrufung mit Hydrochinon.

Aus einer Arbeit des Verfassers aus dem Jahre 1900: „Eine Mitwirkung der Gallussäure bei der Hervorrufung des latenten Lichtbildes“[6]) ist auch bereits bekannt, daß ein geringer Zusatz von Metol, noch mehr von Amidol, die an sich so geringfügige Entwicklerwirkung der nur sulfithaltigen Gallussäurelösung sehr stark beschleunigt, was wohl auch im Sinne der Theorie von Wulff und Seidl so gedeutet werden kann, daß die Gallussäure durch die Zusätze der (basischen) Amidophenole eine Adsorptionsbegünstigung erfährt. Das gleiche gilt wohl auch für die stark beschleunigende Wirkung geringer Amidolmengen zum Hydrochinon-Entwickler[7]) sowie auch für die große Überlegenheit der üblichen Kombinationen von Metol und Hydrochinon über die beiden Komponenten in entsprechender Konzentration allein[8]). Endlich stellte ich auch schon in meiner ersten Arbeit über die Entwicklungsbeschleunigung durch basische Farbstoffe[9]) fest, daß diese Beschleunigung außer beim Hydrochinon auch bei der Gallussäure eintritt, während bekanntlich andere Entwickler diese Reaktion nicht zeigen. Auch die früher beim Hydrochinon illustrierte Beschleunigung durch Spuren von Thallonitrat findet bei der Hervorrufung mit der sulfithaltigen alkalischen Gallussäurelösung statt. In Fig. 1 sind die zuletzt erwähnten Reaktionen dargestellt.

Kurve 1 zeigt wieder die Wirkung der zusatzfreien Kontrollösung,
Kurve 3 mit 5 Tropfen 5proz. Thallosalzlösung auf je 100 ccm Entwickler,
Kurve 4 mit 5 ccm Phenosafraninlösung 1:1000 auf je 100 ccm Entwickler,
Kurve 5 mit 5 ccm Pinaflavollösung 1:1000 auf je 100 ccm Entwickler.

Entwicklungsdauer in allen Fällen 8 Minuten.

Sind also diese Beschleunigungsreaktionen mit der Adsorptionstheorie von Wulff und Seidl ungezwungen in Einklang zu bringen, so deutet doch die Beschleunigung einiger anderer Entwicklungsarten durch Oxydationsprodukte darauf hin, daß hier noch andere Momente in Betracht gezogen werden müssen. Ich habe dies kürzlich in einer Arbeit: „Entwicklungs-Beschleunigung durch Bichromat und verwandte Reaktionen“[10]) an dem Beispiel der beschleunigenden Wirkung geringer Zusätze von Bichromat bei der physikalischen Entwicklung mit Pyrogallol[11]) ausführlich erörtert. In diesem Falle ist eine Wirkung des entstehenden Oxydationsproduktes des Pyrogallols auf die Abscheidung des naszierenden Silbers überhaupt gar nicht an das Bromsilber gebunden, sondern sie erfolgt schon in der entwickelnden Lösung selbst, so daß man entweder

[4]) Siehe z. B. Lumière und Seyewetz in Eder's Jb. f. Photogr. (1898), 107; ferner auch die Ausführungen über die Gallussäure von M. Andresen in Eder's Hdb. Bd. III, 2 (Halle 1930), S. 11.
[5]) Lüppo-Cramer, Photogr. Korresp. **1901**, 424.
[6]) Lüppo-Cramer, Photogr. Korresp. **1900**, 161.
[7]) Lüppo-Cramer, Negativ-Entw. bei hellem Lichte, 2. Aufl. (Leipzig 1922), 112.
[8]) Lüppo-Cramer, Die Trockenplatte (Berlin 1903), 43.
[9]) Lüppo-Cramer, Kolloid-Z. **18**, 164 (1916).
[10]) Lüppo-Cramer, Photogr. Ind. **1939**, 1209.
[11]) Auch bei der physikalischen Entwicklung mit Gallussäure wirkte ein geringer Zusatz von Bichromat deutlich beschleunigend.

annehmen muß, daß die durch die partielle Oxydation mit dem Bichromat entstehenden höheren Oxydationsstufen ein höheres Reduktionspotential besitzen als die Pyrogallussäure selbst, oder aber, daß die im Verlaufe der Entwicklung deutlich sichtbar werdenden kolloiden Oxydationsprodukte zunächst nur die Veranlassung zur Abscheidung eines höher dispersen Silbers geben, das infolge einer größeren Keimwirkung auch die Reduktion weiterer Silbermengen beschleunigt. Da bekanntlich die im ersten Stadium einer Oxydation auftretenden Entwickler-Oxydationsprodukte in chemischer Beziehung leider noch gar nicht näher bekannt sind, so kann man hier nur Vermutungen aufstellen. Immerhin ist es bekannt, daß eine Oxydationsstufe des Hydrochinons, das Oxy-Hydrochinon, ein stärkeres Entwicklungsvermögen besitzt als das Hydrochinon selbst. Dies wurde zuerst von Lumière festgestellt und von M. Andresen[12]) bestätigt. Doch scheint mir die angedeutete kolloidchemische Erklärung jener Vorgänge näher zu liegen, zumal vom Verfasser der beschleunigende Einfluß einer partiellen Oxydation der Entwicklersubstanz bei physikalischer Entwicklung auch beim Metol festgestellt und auch hier die Entstehung eines höher dispersen Silberniederschlages in der entwickelnden Lösung selber beobachtet werden konnte[13]).

Im Jahre 1864 teilte M. Carey Lea[14]) die Beobachtung mit, daß Bleisalze die physikalische Entwicklung mit Gallussäure in praktisch belangreichem Maße beschleunigen. Er wandte dieses Verfahren einer Entwicklungsbeschleunigung sowohl im Negativverfahren mit bromjodiertem Kollodium wie im Positivverfahren auf Chlorsilberpapier an und hebt als besonderen Vorteil hervor, daß er bei Benutzung der Bleisalze als Beschleuniger mit sehr viel weniger konzentrierten Lösungen auskomme.

Der Verfasser befaßte sich mit dieser Entdeckung Carey Leas im Jahre 1913[15]). Er stellte fest, daß diese Reaktion auch bei der physikalischen Entwicklung von Bromsilbergelatine auftritt. Es wurden zu jeweils 70 ccm 1proz. Gallussäurelösung 10 ccm 1proz. Silbernitratlösung gegeben und 5 ccm 10proz. Bleinitratlösung zugefügt. Die bleihaltige Lösung entwickelte auf einer Diapositivplatte innerhalb 3 Minuten ein gut gedecktes, braungefärbtes Bild der Chapman-Jones-Skala, während in der bleifreien Kontrollösung selbst nach 20 Minuten langer Hervorrufung nur ein sehr dünnes Bild erzielt wurde, das nach dem Fixieren kaum noch sichtbar war. In Fig. 1 habe ich das Ergebnis eines neueren Versuches in dieser Richtung mit eingezeichnet: Kurve 6 ohne Bleisalz 10 Minuten, Kurve 7 mit Bleizusatz, aber nur $2^1/_2$ Minuten entwickelt. Auch in diesem Falle erfolgt die Beschleunigung der Abscheidung des naszierenden Silbers durch die Bleisalzlösung unabhängig von der photographischen Schicht, d. h. in der Mischung von Gallussäure und Silbernitrat für sich allein. Am besten beobachtet man diese Reaktion in der Lösung selbst bei Anwendung einer größeren Konzentration der Silberionen. (Zu 100 ccm 1proz. Gallussäurelösung 5 ccm 10proz. Silberlösung; der Zusatz von 1 ccm, besser noch von 5 ccm 10proz. Bleinitratlösung zu je 30 ccm der frisch gemischten Reduktionslösung zeigt dann nach kurzer Zeit die gewaltige Beschleunigung der Silberabscheidung durch das Bleisalz.)

Auch der Zusatz von Kupfersulfat hat eine ähnliche Wirkung, sowohl bei der physikalischen Entwicklung der Platte, wie auch bei der Abscheidung des Silbers in der Lösung selbst. Während aber das Kupfersalz auch die direkt sichtbare Oxydation einer reinen, d. h. silberfreien Gallussäurelösung durch bloße Luftwirkung beschleunigt, man also auch hier einen Einfluß gerade der Oxydationsprodukte auf den Reduktionsvorgang annehmen kann, ließ sich eine direkte Wirkung des Bleisalzes auf die freiwillige Oxydation der Gallussäure für sich allein nicht erkennen, sondern diese äußerte sich erst bei der Reduktion der Silberlösung durch die Gallussäure. Es ist wohl anzunehmen, daß während dieser Reduktion der Silberlösung durch Gallussäure intermediär Schutzhüllen von Bleigallat bzw. auch Kupfergallat entstehen können, die die Abscheidung eines höher dispersen Silbers und damit eine erhöhte Keimwirkung im weiteren Verlaufe der Reduktion zur Folge haben. In der Tat sind die genannten gallussauren Salze kolloiddisperse Körper[16]), die, ganz wie das bei der Herstellung des typischsten und stabilsten Silbersols nach Carey Lea so wirksame kolloidlösliche Silberzitrat einen großen Einfluß auf den Dispersitätsgrad des reduzierten Silbers ausüben könnten[17]).

[12]) M. Andresen, Eder's Hdb. Bd. III, 2 (Halle 1930), 51.
[13]) Lüppo-Cramer, Photogr. Ind. **1931**, Nr. 21.
[14]) M. Carey Lea, Philadelphia Photogr. **1**, Nr. 7 (1864), 97; übersetzt im Photogr. Arch. **1864**, 438, 441.
[15]) Lüppo-Cramer, Photogr. Korresp. **1913**, 311.
[16]) Lüppo-Cramer, Kolloid-Z. **16**, 153 (1915); Grundlagen der photogr. Negativverf. [Eder's Hdb. Bd. II, 1 (Halle 1927), 490].
[17]) Lüppo-Cramer, Kolloid-Z. **14**, 189 (1914).

Eine naheliegende Analogie zur Beschleunigung dieser Reduktion des Silbersalzes durch Kupfer- und Bleisalze bietet der Einfluß dieser Zusätze auf die Silber-Spiegelbildung. Bei seinen klassischen Untersuchungen über die Silberspiegelbildung fand schon 1867 J. Liebig[18]), daß eine geringe Menge von Kupfersalz von großem Einfluß auf die Gewinnung vollkommener Spiegel sei, während ein größerer Zusatz wieder nachteilig wirke. Liebig schreibt darüber folgendes:

„Ohne den Kupferzusatz läßt sich dies nicht bewerkstelligen; ich bin nicht imstande, eine Erklärung hierfür zu geben. Die Wirkung des Kupfers gibt sich leicht zu erkennen, wenn man eine sehr verdünnte kupferfreie Lösung in einer Glasröhre mit der Zuckerlösung versetzt und ruhig stehen läßt. Der Silberabsatz ist dann weiß gefleckt und löcherig; ist eine Spur Kupfer dabei, so ist der Absatz spiegelglänzend und fehlerfrei; bei mehr Kupfer setzt sich gar kein Silber ab."

Später haben V. Kohlschütter und E. Fischmann[19]) in einer wertvollen Studie über das Spiegelsilber auch die Bedeutung der Fremdstoffe für die Ablagerung des naszierenden Silbers auf der Glasfläche untersucht. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß die Wirkung der kleinen Mengen von fremden Metallsalzen zurückgeführt werden muß auf die Bildung kleiner Mengen kolloider Hydroxyde. Sie finden in Übereinstimmung mit Liebig, daß die Spiegelbildung außerordentlich begünstigt wird durch geringe Mengen verschiedener Metallsalze, besonders Blei, Kupfer und Zink in Form von Azetaten oder Nitraten. Weiteres interessantes Material zu der vorliegenden Frage findet man auch in einer größeren Serie von Untersuchungen Kohlschütter's und seiner Schule: „Zur Kenntnis der Formen elektrolytisch gefällter Metalle"[20]).

In meiner in Fußnote 15 zitierten Arbeit wurde bereits ausgeführt, daß die Beschleunigung der physikalischen Entwicklung durch Cu- und Pb-Salze zwar außer bei der Gallussäure auch beim Pyrogallol stattfindet, daß aber umgekehrt die an sich bei Hydrochinon schon außerordentlich langsam erfolgende Silberabscheidung in der Lösung selbst, die zu dem relativ grobdispersen weißen Silber führt, wie auch die physikalische Entwicklung des Lichtbildes durch jene Zusätze stark verlangsamt wird. Das erscheint aber nicht so merkwürdig. Denn das Hydrochinon wirkt schon in neutraler Lösung stark abschwächend auf das latente Lichtbild, wie ich vor kurzem[21]) an Schwärzungskurven zeigte. Eine wässerige Hydrochinonlösung 1:1000 oxydiert sich zwar nicht sofort direkt sichtbar an der Luft, aber es genügen schon wenige Minuten, um zu einer starken Abschwächung des latenten Lichtbildes durch solche Lösungen infolge spurenweiser Bildung des stark silberoxydierenden Chinons zu führen. Offenbar wird aber diese Oxydation des Silbers durch das kristalloidlösliche Chinon, das auch, im Gegensatz zu Gallussäure und Pyrogallol, keine kolloiddispersen Salze als Schutzhüllen bilden kann, durch die sauren Schwermetallsalze noch beträchtlich beschleunigt.

* * *

Überblickt man die im vorstehenden beschriebenen, äußerlich recht verschiedenen Reaktionen, die zu Entwicklungsbeschleunigungen führten, so liegt ihnen doch allen ein gemeinsames Prinzip zugrunde, nämlich die Erhöhung des Dispersitätsgrades des vor oder während der Entwicklung entstehenden Silbers. In allen Fällen, wo eine Beschleunigung schon außerhalb des Bromsilbers vor sich geht, wie bei der Beschleunigung der Reduktion des Silbernitrates durch Oxydationsprodukte wie auch durch Schwermetallsalze, ist diese Deutung sehr naheliegend. Bei der chemischen Entwicklung des Bromsilbers ist dagegen in allen beschriebenen Fällen eine durch die betreffenden Agenzien erhöhte Adsorptionsfähigkeit des Bromsilbers die indirekte Ursache einer erhöhten Aktivierung der Silberkeime schon vor Eintritt der Entwicklung. Daß mit einer solchen erhöhten Adsorption der Entwicklersubstanz infolge einer teilweisen Oxydation tatsächlich ein aktiveres, also wohl auch ein höher disperses Silber entsteht, geht ja nicht nur aus dem Verhalten dieser Körper bei der Reduktion des Bromsilbers, sondern auch daraus hervor, daß eine solche Oxydation auch die als Keimisolierung von mir bezeichnete umgekehrte Reaktion des Silbers in hohem Maße unterstützt[22]). Danach kann die partielle Oxydation der Entwicklersubstanz sowohl eine Oxydation (des Silbers), wie eine Reduktion (des Bromsilbers) unterstützen, was in beiden Fällen doch wohl nur auf

[18]) J. Liebig, Ann. Chem., Suppl.-Bd. **5**, 257 (1867).
[19]) V. Kohlschütter und E. Fischmann, Ann. Chem. **387**, 88 (1912).
[20]) V. Kohlschütter, Z. Elektrochem. **1913**, 161.
[21]) Lüppo-Cramer, Photogr. Korresp. **75**, 98 (1939).
[22]) Lüppo-Cramer, Kolloid-Z. **78**, 100 (1937).

eine diese beiden so ganz entgegengesetzt gerichteten Vorgänge begünstigende Wirkung einer verstärkten Keimlockerung zurückgeführt werden kann. Daß aber die Beschleunigung der chemischen Reduktion durch die Oxydationsprodukte wie auch durch basische Farbstoffe und Thalloionen nur bei Hydrochinon (und Gallussäure), nicht aber bei den Amidophenolen auftritt, beruht, wie schon angedeutet wurde, darauf, daß die amphoteren Amidophenole selbst genügend weitgehend vom Bromsilber adsorbiert werden und daher einer weiteren Unterstützung durch jene Agenzien nicht mehr bedürfen.

Zusammenfassung.

Eine Reihe von äußerlich recht verschiedenen Reaktionen bei der photographischen Entwicklung, die zu einer Beschleunigung des Vorganges führen, läßt sich auf ein gemeinsames kolloidchemisches Prinzip zurückführen. In allen beschriebenen Fällen wird, vermittelt durch Adsorptionen am Bromsilber bzw. durch Zwischenlagerung von Oxydationsprodukten gewisser Entwickler bzw. auch in bestimmten Fällen durch Schutzhüllen von Schwermetallverbindungen, die Dispersität der Silberkeime und damit die Geschwindigkeit des Reduktionsvorganges erhöht.

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten, Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Tupholme, C. H. S.-London, **Raffination von Benzol durch Wasserstoff.** (Ind. Engng. Chem., News Edit. **17**, 436, 1939.)

Leitet man Benzoldampf und Wasserstoff in einer Druckapparatur bei 20 Atm. und 350° über einen gekörnten Molybdänsulfid-Katalysator, so wird aller Schwefel entfernt, ohne daß eine Druckhydrierung auftritt. Das Verhältnis des gesättigten zum aromatischen Anteil bei technischem Ausgangsmaterial bleibt praktisch unverändert, die Oktanzahl fällt lediglich von 105 auf 103. Die Benzolausbeute beträgt 96 Proz. Pr.

Martin, S. T.-Cambridge, Mass., Dep. Physics, **Über die thermoionischen und adsorptiven Eigenschaften der Oberfläche eines Wolfram-Einkristalls.** (Physic. Rev. [2] **56**, 947, 1939.)

An einem kugelförmig geschliffenen Einkristall von Wo zeigt sich die Abhängigkeit der Glühemission von der Kristallrichtung. Die Stellen der größten Austrittsarbeit zeigen auch die größte Adsorption von Cs. Nichts deutet hier auf eine Mosaikstruktur des Kristalls hin. R. E. Lg.

Orr, W. J. C.-Cambridge, Engl., Lab. Colloid. Sci., **Die Adsorption von nichtpolaren Gasen auf Alkalihalogenid-Kristallen.** (Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **173**, 349, 1939.)

In den Kurven der Adsorptionswärme als Funktion der adsorbierten Menge zeigt sich bei der Adsorption von Ar, N und O an KCl oder CsJ dort ein Maximum, wo eine unimolekulare Schicht gerade entstanden ist. Zwischen dieser Zone und der wirklichen Kondensation des Gases findet eine Adsorption des Gases statt, die mengenmäßig dem 3- bis 4fachen der ersten Adsorptionsschicht entspricht. R. E. Lg.

Ham, W. R., **Die Diffusion von Wasserstoff durch Nickel und Eisen.** (Trans. Amer. Soc. Metals **25**, 536, 1937.)

Eine Mischung von N_2 und H_2 dringt rascher hindurch als N_2 und H_2 allein. —

Im Anschluß an ihre chemische Diffusionstheorie versuchen das Taylor und Rost zu deuten durch lockere Bindung des N oder H durch die Fe-Atome, während diese Hemmung wegfiele, wenn sich aus N_2 und H_2 Komplexmoleküle, vielleicht vom Amid-Typ bilden würden.

[Darf diese Theorie übertragen werden auf das Eindringen einer Mischung von Alkohol und Paraffin in Lipoidschichten, in welche die Komponenten allein nicht eindringen? Ref.] R. E. Lg.

Taylor, N. W., und W. Rast-Pennsylv. State Coll., **Die Diffusion von Helium und Wasserstoff durch chemisch-resistentes Pyrexglas.** (J. chem. Physics **6**, 612, 1938,)

Bei Annahme der Porentheorie ist die von J. D. Edwards (1920) festgestellte Tatsache verständlich, daß He und H_2, welche praktisch den gleichen Durchmesser haben, mit der gleichen Geschwindigkeit eine Kautschukmembran durchdringen. Nicht damit übereinstimmend ist der Befund von G. A. Williams (1922), daß bei 500° C He 22mal rascher durch Quarzglas dringt als H_2. Für Pyrexglas wird hier festgestellt, daß bei 512° C das Durchdringungsvermögen des He 45mal größer ist als das des H_2. In der deshalb aufgestellten „chemischen Theorie der Diffusion" wird in der Hauptsache damit gerechnet, daß das Vordringen des H_2 in SiO_2 und Glas dadurch verzögert wird, daß sich intermediäre Verbindungen des H mit deren Sauerstoff bilden. Bei He würden nur die schwachen van der Waals'schen Kräfte etwas hemmen.

Hitzevorbehandlung, von der man annahm, daß sie das (Pyrex-) Glas dichter mache, erhöht die Durchlässigkeit für He um 10 Proz.

Die Veränderungen der Durchlässigkeiten zwischen 440 und 590° C sind so kontinuierlich, daß man das starre Glas als eine viskose Flüssigkeit betrachten kann. „Es ist keine Notwendigkeit, einen besonderen Glaszustand anzunehmen."

Wahrscheinlich wird das Studium der Gasdiffusion weitere Aufschlüsse über die Molekularverhältnisse in den Silikatgläsern bringen. R. E. Lg.

Gordon, N. T., F. Seitz und F. Quinlan-Schenectady, Gen. Electr. Co., **Die Schwärzung von Zinksulfid-Phosphoren.** (J. chem. Physics **7**, 4, 1939.)

Die durch Bestrahlung bedingte oberflächliche Schwärzung ist einige tausendmal stärker, wenn an der

Oberfläche eine dünne Wasserschicht adsorbiert ist. Es ist wahrscheinlich, daß die beim Luminiszieren im Inneren freiwerdenden Elektronen, wenn sie an die Oberfläche kommen, bei Fehlen des Wasserhäutchens größtenteils wieder ins Innere zurückkehren, während sie durch das Wasserhäutchen festgehalten werden.

Die so entstehende oberflächliche negative Ladung zieht eine Wolke von positiven Ionen an. Das Material stammt wahrscheinlich von den Zn-Ionen des spurenweise gelösten Zinksulfids. Durch eine Art Elektrolyse entsteht kolloides Zn und kolloider S. — Es sollen Ähnlichkeiten mit dem Auskopieren photographischer Emulsionen bestehen. R. E. Lg.

Fox, D. L., und J. F. Danielli, **Einmolekülagen von Karotinoiden.** (Chemistry Industry **59**, 346, 1940.)

Astazin, Lutein und Vitamin A bildet solche in haltbarer Form auf n/100 HCl, dagegen nicht die α- und β-Karotine.

Wird eine Lösung von Astazin in Petroläther mit Wasser geschüttelt, so geht die Farbe von Gelb in Rot (pink) über, da das Astazin an der Öl-Wasser-Grenze adsorbiert wird. Veränderung von p_H 0 bis p_H 14 ändert daran nichts. Andere oberflächenaktive Stoffe (mit Ausnahme der Salze der Fettsäuren) bringen wieder Umschlag in Gelb, wenn sie in genügender Menge vorhanden sind, um das Astazin aus der Grenzfläche zu verdrängen. Fettsaure Salze bedingen in einem Gebiet, das alkalischer ist als p_H 11, Bildung von Komplexsalzen, welche die Rotfärbung erhalten.

Die Farbänderung kann dadurch bedingt sein, daß das Keto-Enol-Gleichgewicht zur Enolform verschoben wird.

[Es sei hingewiesen auf eine schöne Farbentafel im Jahrbuch Heyden 1939, welche einen ähnlichen Farbenumschlag bei Thymolsulfophthalein zeigt.] R. E. Lg.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Dervichian, D. G., und M. Joly, **Punkte homogener Umwandlung monomolekularer Schichten.** (C.R. Séance hebd. Acad. Sci. **206**, 326, 1938.)

Monomolekulare Schichten weisen neben sprunghaften Zustandsänderungen (Kondensation, Erstarrung, Sublimation) bei bestimmten Temperatur- und Druckänderungen auch homogene Umwandlungen auf ohne Diskontinuität in der Isotherme, und zwar sind es Umwandlungspunkte der Kompressibilität, Viskosität und des elektrischen Momentes. Verf. hat sie in gleicher Weise für Gase, flüssige und feste Schichten festgestellt und legt kurz einige Beispiele vor. H. Schfr.

Dervichian, D., und M. Joly, **Umwandlungen höherer Ordnung in monomolekularen Schichten.** (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **208**, 1488, 1939.)

Die Arbeit bringt für die im vorhergehenden Ref. beschriebenen Umwandlungen weitere Beispiele. Die Umwandlungen scheinen an bestimmte stereochemische Bedingungen von C-Ketten in Fettsäuren und Triglyzeriden gebunden zu sein. H. Schfr.

Joly, M., **Ausbreitung und Viskosität monomolekularer Schichten.** (J. Physique Radium **9**, 345, 1938.)

Für die Ableitung der für Ausbreitung und Bewegung monomolekularer Schichten auf Trägerflüssigkeiten geltenden Gesetzmäßigkeiten sind verschiedene theoretische Ansätze gemacht worden. Verf. vergleicht diese einzelnen miteinander und zeigt, daß sie sich durchweg in Einklang bringen lassen. Sie gelten jeweils nur für verschiedene Fälle. So kommt z. B. für langsame Bewegung in schmalen Kanälen nur die Eigenviskosität der Schicht selbst in Frage, während für schnellere Bewegungen der Reibungswiderstand gegen die Trägerflüssigkeit im Vordergrund steht. Hier kommt es sogar zur Mitführung der obersten Schichten des Trägers sowie zur Beeinflussung der Viskosität dieser obersten Schichten durch Molekularkräfte; diese Viskositätsbeeinflussung ist u. U. sogar geschwindigkeitsabhängig. H. Schfr.

Verwey, E. J. W., und K. F. Niessen, **Die elektrische Doppelschicht an der Grenzschicht zweier Flüssigkeiten.** (Philos. J. Mag. Sci. **28**, 435, 1939.)

Verff. geben in ausführlicher mathematischer Darstellung eine theoretische Ableitung der Potentialdifferenz zwischen zwei flüssigen Phasen, deren jede eine geringe Elektrolytkonzentration aufweist. Die Gesamt-Potentialdifferenz D teilt sich auf in zwei Teile, da die eine Phase einen Überschuß an positiven, die andre einen solchen an negativen Ionen aufweist. Im einzelnen ist für die Verteilung maßgebend der Ausdruck $\alpha = \sqrt{n_1\varepsilon_1/n_2\varepsilon_2}$ (n: Ionenkonzentration, ε: DK). Wenn α stark von 1 verschieden ist, liegt fast der ganze Potentialabfall D, der gleichzeitig klein ist, in einer Phase. Mit zunehmendem D wird dann die Verteilung auf beide Grenzschichten gleichmäßiger, um für sehr große Werte von D genau zur Hälfte sich auf beide Phasen zu verteilen. H. Schfr.

Maciuc, Gh.-Cernauti (Rumänien), **Über die elektrischen und photoelektrischen Eigenschaften sehr dünner Schichten von Kalium auf Glas.** (Bull. Soc. Roum. Physique **40**, Nr. 73, 1939.)

In Schichten von Kalium von wenigen Atomen Dicke, die auf Duranglas aufgebracht sind, wächst der Logarithmus des photoelektrischen Stromes proportional mit der Zahl der aufgedampften K-Atome. Da der Logarithmus des elektrischen Widerstandes proportional abnimmt, wird Identität der Photoelektronen und der Leitungselektronen in dünnsten K-Schichten angenommen. R. E. Lg.

Kakinoki, J.-Osaka, Inst. Fibre Res., **Die Untersuchung von Filmen aus Zellulosederivaten durch Elektronenbeugung.** (Proc. Phys.-Math. Soc. Japan **21**, 66, 1939.)

Die ersten Untersuchungen waren durch optisch und chemisch nicht feststellbare Paraffinschichten irregeführt worden. Nach Beseitigung dieser Fehlerquelle ergibt es sich, daß ein Teil der Methyl-, Butyl-, Äzetyl- und Nitrozellulose im amorphen Zustand sein muß. R. E. Lg.

Stoll, R.-Kelheim a. D., Südd. Zellwolle A. G., **Die elektrische Aufladung von Zellwolle bei der Verarbeitung in der Spinnerei.** (Melliands Textilber. **1940**, Nr. 1.)

Auf der Strecke und den Spinnmaschinen erfolgt die Aufladung durch Reibung der Fasern aneinander. Die durch Biegung der Einzelfaser hervorgerufene innere Reibung wird von geringerer Bedeutung sein. Die in der Technik bekannte Verminderung der Auf-

ladung durch Feuchtigkeitserhöhung (jedoch mit einem Optimum bei Berücksichtigung der Verarbeitbarkeit) ist zurückzuführen auf Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit und der DEK., nicht aber (innerhalb der technischen Möglichkeiten) auf Erhöhung der Leitfähigkeit der Luft. Weit wirksamer als die Feuchtigkeit ist aber der Wachs- bzw. der Avivagefilm, der die Faser bedeckt. Die Reibung der eigentlichen Fasersubstanz aneinander wird dadurch vermindert. Der Avivagefilm ist doppelt wirksam, weil er auch leitende Stoffe enthält.

Die Reibung steigt mit zunehmendem Verzug und Verzugsgeschwindigkeit. Beim zweiten Durchgang durch die Maschine ist meist die Aufladung beträchtlich erhöht. Während beim ersten Durchgang infolge der Faserwirrlage vorwiegend Punktreibung vorlag, verschieben sich beim zweiten Durchgang infolge der Parallelisierung und des Herausziehens der Kräuselung die Fasern ihrer Mantellinie entlang. Es kommt zu größerer Flächenreibung. — Bei einheitlicher Avivage macht sich die im Griffunterschied fühlbare Rauhigkeit der Oberfläche in der Aufladungshöhe deutlich bemerkbar. R. E. Lg.

Herzog, R.-Wien, I. Chem. Univ.-Lab., **Über die Ausbreitung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen auf festen Oberflächen.** (S.-B. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. Abt. IIb **147**, 118, 1938.)

Jene nur wenige Molekülschichten dicken Schichten fettähnlicher Stoffe, welche so oft die Elektronenbeugungsbilder von Metalloberflächen getäuscht haben (F. Kirchner 1931, J. J. Trillat 1933 u. a.), könnten örtlich als Verunreinigung schon vorhanden gewesen sein und sich dann beim Lagern überdie Metallfläche ausgebreitet haben. Dazu werden Ausbreitungsversuche mit Paraffin, Ölsäure, Stearinsäure, Lanolin, Vaseline usw., auch gelöst in thiophenfreiem Benzol, auf Gold- und Trinitrozellulosefolien gemacht. Es ergibt sich, daß reine Stoffe von einheitlicher Kettenlänge den Beugungseffekt nicht bringen. Bei handelsüblichem Paraffin ist er jedoch vorhanden. Die längeren Kettenteile bringen leicht die notwendige Kristallisation. Die kleineren, leicht wandernden Kettenteile schleppen die längeren mit und verdunsten dann. Beugungsbilder sind auch zu erhalten mit Gemischen von Stearinsäure und Laurinsäure oder einer dieser Säuren mit Ölsäure. Durch Verdampfung des einen Anteils reichert sich der andere so weit an, daß er auskristallisiert.

Über den Schmelzpunkt erhitzte Laurinsäure hatte sich auf einer Goldfolie rasch ausgebreitet. Das war zu erkennen an der Grünfärbung des Messinghalters, welcher die Goldfolie trug. Trotzdem war kein Beugungsbild vorhanden. Herzog glaubt, wegen der raschen Ausbreitung sei der Laurinsäurefilm amorph geblieben. [Könnte man aber nicht auch daran denken, daß die gesamte Laurinsäure, ähnlich wie bei Bechhold's Kapillareffekt, sich am Rande gesammelt hat? Auch die Reaktion mit dem Cu könnte dabei eine Rolle spielen. Liegt wirklich „Oberflächendiffusion" vor oder Kapillarität? — Mögliche Beziehungen zum Volmer-Phänomen erwähnt Herzog nicht. Ref.] R. E. Lg.

Morrison, J. L., und J. K. Roberts-Cambridge, Engl., Dep. Colloid Sci., **Ein neues Verfahren zur Untersuchung der Adsorption von Gasen bei sehr geringen Drucken und die Eigenschaften von adsorbierten Sauerstoffschichten auf Wolfram.** (Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **173**, 1, 1939.)

Morrison, J. L., und J. K. Roberts-Cambridge, **Die Kinetik der Bildung von Sauerstoffschichten auf Wolfram.** (Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **173**, 13, 1939.)

Es sind zwei Schichten in dem auf einer Wolframoberfläche adsorbierten Sauerstoff zu unterscheiden. Die unterste wird auch bei niederstem Druck nicht abgegeben. Bei 830° C wird daraus etwa die Hälfte der Moleküle befreit, während der Rest auch bei 1430° C noch verbleibt. Es wird vermutet, daß die bei 830° C entweichenden Moleküle in Lücken zwischen den stabilen gelegen hatten.

Die Dicke der darüber liegenden zweiten Adsorptionsschicht ist abhängig vom Druck. Hierin werden die O_2-Moleküle leicht beweglich sein. Sie werden so lange herumwandern, bis sie einen Platz in der unteren stabilen Schicht gefunden haben. R. E. Lg.

Alexander, A. E., T. Teorell und C. G. Åborg-Uppsala, **Eine Studie über Filme an der Zwischenfläche flüssig-flüssig.** (Trans. Faraday Soc. **35**, 1200, 1939.)

Bei einem Kephalinfilm, der sich zwischen Wasser und Benzin befindet, wird durch Ca-Ionen die Löslichkeit im Benzin erheblich herabgesetzt. Mg-, Na- oder K-Ionen haben diese Wirkung nicht. R. E. Lg.

Holbourn, A. H. S.-Oxford, **Die Herstellung von sehr feinen Quarzfäden.** (J. sci. Instruments **16**, 331, 1939.)

Nach dem 1925 von Keeley angegebenen Katapultverfahren ließen sich Quarzfäden bis herab zu 1,6 μ herstellen. Eine Verbesserung dieses Verfahrens bringt Fäden bis herab zu 0,1 μ. R. E. Lg.

Rauch, W.-Göttingen, I. Physik. Inst., **Die ultravioletten Dispersionsfrequenzen der Alkalihydride.** (Z. Physik **111**, 650, 1939.)

Die Untersuchungen von Hilsch und Pohl über das optische Verhalten der KBr-Kristalle mit KH-Zusatz legten es nahe, auch dasjenige von reinen Alkalihydridschichten festzustellen. Bei den Alkalihalogeniden hatten sich die für die Absorptionsmessungen notwendigen dünnen Schichten durch Kondensation des Salzdampfes im Hochvakuum auf einer Quarzplatte herstellen lassen. Bei den Alkalihydriden ist dieses nicht möglich, da sie bei der notwendigen hohen Temperatur in H und Metall zerfallen. Die Herstellung gelang aber durch Behandlung von aufgedampften dünnen Alkalihalogenidschichten mit atomarem Wasserstoff. R. E. Lg.

Spiegel-Adolf, M.-Philadelphia, Dep. of Colloid Chem., **Polarisationsstudien an Kollodiummembranen und an synthetischen Protein-Lipoid-Membranen.** (J. gen. Physiol. **20**, 695, 1937.)

Untersuchungen über Polarisationen im Gehirn machten solche Modelle wünschenswert. — Reine Kollodiummembranen zeigen keine Polarisation. Diese tritt aber auf, wenn man dem Kollodium vor dem Guß gewisse ätherlösliche Stoffe, wie Phosphatide, Olivenöl, Mastix oder Benzoeharz zugesetzt hatte, oder wenn man die Membran unter Druck damit imprägniert.

Gefrittete Glasfilter (Jena), die entweder mit Proteinen oder mit Lezithin imprägniert waren, gaben keine Polarisation. Diese trat aber auf bei Imprägnation mit einer Mischung von beiden. Diese Polarisation kann gesteigert werden durch einige narkotische Mittel, welche mit dem Lezithin reagieren. R. E. Lg.

Kast, W., und H. A. Stuart-Halle u. Dresden, **Die molekulare Struktur der Flüssigkeiten im Modellversuch. I, II, III.** (Verh. Dtsch. physik. Ges. [3] **20**, 85, 110 u. 148, 1939.)

Kinoaufnahmen runder oder stäbchenförmiger Molekülmodelle, die in einer dünnen Flüssigkeitsschicht geschüttelt werden. In diese Teilchen werden kleine Stahlmagnete eingebaut und damit Dipolfelder nachgebildet. Die Kettenbildung an den Modellen der Stäbchenmoleküle ist gut zu erkennen, ebenso der Einfluß der Anzahl der Teilchen und der Viskosität der Flüssigkeit. R. E. Lg.

Lambrecht, H.-Breslau, Sternwarte, **Einige Kapitel aus der Erforschung der interstellaren Materie.** (Scientia **67**, 224, 1940.)

In den interstellaren Dunkelwolken darf die Dichte nicht größer als 10^{-23} g/ccm sein, weil darüber die Bewegungen der Sterne durch die von der Dunkelmaterie ausgehenden Gravitationswirkungen merkbar beeinflußt würden. Gase würden bei dieser Dichte viel zu wenig absorbieren. Dagegen ist die Absorption durch eine Wolke fester Partikel bei gleicher Gesamtmasse um das Millionenfache größer.

Die Berechnungen stützen sich auf die von Schalén und Schönberg verbesserte Theorie von Mie. Zur Vereinfachung mußte vorläufig noch angenommen werden, daß die Teilchen kugelförmig seien, was jedoch für die Wirklichkeit nicht zuzutreffen braucht.

Danach könnte man annehmen, daß es sich um beugende metallische Teilchen von 10 bis 100 mμ Durchmesser handelt, und zwar in einer Mischung verschiedener Elemente und Teilchengrößen innerhalb jener Grenzen. Die Dichten der Dunkelwolken liegen zwischen 10^{-25} bis 10^{-27} g/ccm. Die Massen dieser kolloiden Materie betragen $^1/_{10}$ bis $^1/_5$ der Gesamtmasse der Sterne in dem betreffenden Himmelsgebiet. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Stenhagen, E., und T. Teorell-Upsala, Dep. med. Chem., **Die elektrophoretischen Eigenschaften der Thymonukleinsäure.** (Trans. Faraday Soc. **35**, 743, 1939.)

Die elektrophoretischen Beobachtungen machen es wahrscheinlich, daß beim Zusammenbringen mit Serumalbumin irgendwelche Vereinigungen auftreten. Dabei kann noch nicht darüber entschieden werden, ob ein oder mehrere chemisch definierte neue „Nukleoproteine" entstehen, oder ob es sich um Adsorptionen oder lockere Komplexe handelt. R. E. Lg.

Hamaker, H. C., und E. J. W. Verwey, **Die Rolle der Kräfte zwischen den Teilchen beim elektrischen Niederschlag und anderen Phänomenen.** (Trans. Faraday Soc. **36**, 180, 1940.)

In stabilen kolloiden Lösungen bilden sich bei der Elektrophorese an den Elektroden feste Überzüge, während in flockenden Lösungen dies nicht eintritt. Ähnliches Verhalten zeigen die beiden Lösungstypen bei der Niederschlagsbildung durch Sedimentation. Verff. schließen daraus, daß beide Vorgänge im wesentlichen identische Prozesse sind, indem bei der Elektrophorese lediglich an die Stelle der Schwerkraft die elektrophoretische Kraft tritt. Zur Klärung des Mechanismus der Niederschlagsbildung diskutieren Verff. die Abstoßungsfelder, welche die einzelnen Teilchen besitzen. Zwei Grundtypen dieser Felder des elektrischen Potentials in der Teilchenumgebung sind möglich: einmal ein monoton steigender Verlauf (ständige Zunahme der abstoßenden Kraft bei Annäherung zweier Teilchen), zweitens ein Verlauf mit einem Maximum und Minimum in bestimmten Abständen. Es führen jedoch beide Kurventypen auf eine zwanglose Erklärungsmöglichkeit der Niederschlagsbildung, wie im einzelnen gezeigt wird. Eine eindeutige Entscheidung aus dem Experiment, welcher beider Fälle gegeben ist, ist im allgemeinen nicht möglich. H. Schfr.

Hamaker, H. C.-Eindhoven, Philips Gloeilampenfabr., **Der Einfluß der Teilchengröße auf das physikalische Verhalten kolloider Systeme.** (Trans. Faraday Soc. **36**, 186, 1940.)

Selbst wenn man als einzigen Unterschied zwischen Suspensionen und kolloiden Lösungen die Teilchengröße annimmt, so lassen sich schon daraus beträchtliche Verschiedenheiten im Verhalten ableiten. So geht z. B. das Gewicht eines Teilchens mit r^3, der Reibungswiderstand mit r^2, die elektrophoretische Geschwindigkeit mit r (Stokes' Gesetz und Helmholtz-Gleichung). Es wird also das Wechselspiel dieser Kräfte (etwa beim Sedimentieren oder Zentrifugieren) bei verschiedener Teilchengröße ein ganz verschiedenes Bild bieten. Die besonderen Eigentümlichkeiten des kolloiden Zustandes lassen sich zum größten Teil aus diesen Überlegungen heraus deuten. H. Schfr.

Hamaker, H. C.-Eindhoven, Philips Gloeilampenfabr., **Niederschlagsbildung durch Elektrophorese.** (Trans. Faraday Soc. **36**, 279, 1940.)

Verf. beschreibt eine Methode, die elektrophoretische Niederschlagsbildung messend zu verfolgen. Untersucht werden Suspensionen von $BaCO_3$, $BaSr(CO_3)_2$, MgO, $MgCO_3$ u. a. in Metanol, Äthanol und Azeton. Benutzt werden Feldstärken an der Niederschlagselektrode von 200 bis 500 V/cm. Eine mikrooptische, mit Photozelle arbeitende Schnellmeßeinrichtung dient der genauen Bestimmung der niedergeschlagenen Menge, sie arbeitet nach dem Prinzip der Dickenzuwachsbestimmung mit Trockenschrumpfungsmessung. Die niedergeschlagene Menge erweist sich als zeit-, oberflächen-, konzentrations- und feldstärkenproportional. Gewisse Abweichungen von diesem Gesetz bei kleineren Spannungen werden theoretisch zu deuten versucht. H. Schfr.

Verwey, E. J. W.-Eindhoven, Philips Gloeilampenfabr., **Die elektrische Doppelschicht und die Stabilität der Emulsionen.** (Trans. Faraday Soc. **36**, 192, 1940.)

Verf. untersucht theoretisch die Frage, warum stabile Emulsionen fester Teilchen an das Vorhandensein eines besonderen Emulgators geknüpft sind. Der Emulgator ermöglicht die Ausbildung einer hinreichend starken Doppelschicht mit entsprechend hohem ζ-Potential, da nur an der Grenzschicht flüssig-flüssig die Doppelschicht sich aus zwei Teilschichten, welche in die beiden aneinander grenzenden Phasen hineinreichen, zusammensetzen kann, wobei sich ein eine hohe Teilchenladung bewirkendes Ionengleichgewicht einstellt, während in einer Phase allein (im Falle Fest-flüssig ohne Emulgator) ein solches von der übrigen Lösung verschiedenes Ionenverteilungsgleichgewicht an der Grenzfläche nicht zustande

kommen kann. Das ζ-Potential muß, wie die Experimente zeigen, einen Mindestwert von 100 mV für wässerige (für andere noch höher) Lösungen zur Erreichung der Stabilität aufweisen. H. Schfr.

Hintenberger, H.-Berlin, Forsch.-Lab. II Siemenswerke, **Über Sekundärelektronenemission und Aufladeerscheinungen an Isolatoren.** (Z. Physik **114**, 98, 1939.)

Beim Beschießen von wenigen μ dicken Isolatorschichten mit Elektronen verhalten sich elektrolytisch hergestellte Al_2O_3-Schichten anders als die aus Glimmer gespaltenen Lamellen, weil die Poren der ersteren ein Vordringen der Primärelektronen gestatten. [Bei der Deutung der Vorgänge, welche durch die Raumladung, d. h. durch die im Innern des Isolators steckenbleibenden Sekundärelektronen herbeigeführt werden, müßte vielleicht auch in Rechnung gesetzt werden, daß Kationen entladen werden können, also Pohl'sche Zentren oder selbst kolloide Metalle im Isolator entstehen. — Ein Vergleich von Quarz und Quarzglas, d. h. einem Gitter und Nichtgitter, wäre wünschenswert, ebenso von Selen, das von der amorphen Form durch Belichtung in die kristalline Form übergeführt werden könnte. Ref.] R. E. Lg.

Vossnack, R.-Göttingen, I. Physik. Inst., **Über die Bildung von Farbzentren in KJ-Kristallen.** (Ann. Physik (5) **35**, 107, 1939.)

Zur Herstellung der Farbzentren wurde der KJ-Kristall bei Temperaturen um 500° C mit K-Dampf behandelt. Verwendung von Gefäßen aus Supremaxglas konnte dadurch zu einer Verminderung der Dampfdichte führen, daß das Glas durch den K-Dampf unter Silizidbildung angegriffen und gebräunt wurde. Bei Verwendung eines Nickelgefäßteiles fiel dieses weg.

Die Konzentration der Farbzentren darf nicht über $5 \cdot 10^{11}$ je Kubikzentimeter gehen, da sie dann nach dem Abschrecken nicht mehr in dem für die Untersuchung notwendigen atomaren Zustand bleiben, sondern zu Kolloiden zusammenflocken. Die Messung der Anzahl der Farbzentren erfolgte durch Anlegung eines elektrischen Feldes an den auf einige hundert Grad erhitzten Kristall. Sie wandern als geschlossener Schwarm zur Anode. Ein eingeschaltetes Galvanometer zeigt dabei einen Strom an. R. E. Lg.

Mollwo, E.-Göttingen, I. Physik. Inst., **Über lichtelektrische Ersatzleistung in Alkalihalogenid-Kristallen.** (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-nat. Kl. N. F. Fachgr. II **3**, 149, 1939.)

Suche nach einem Modell für die lichtelektrische Ersatzleitung. — Wurde ein KBr-Kristall bei höherer Temperatur mit Br-Dampf behandelt, so findet sich darin der Überschuß vorwiegend in Form von adsorbierten Br_2-Molekülen (KBr_3). Eine Beschleunigung der Dissoziation der Br_2-Moleküle gelang zwischen 300 und 700° C nicht durch Einstrahlung der (vom Br_2 absorbierten) Wellenlänge 265 mμ. Einbau von KNO_3 in den Schmelzfluß führt jedoch zum Ziel. Es entsteht dabei zum Teil KNO_2, das bei der Bestrahlung auf dem Umwege über eine Zwischenreaktion Br aus Br_2 erzeugt. Das Br wandert im elektrischen Feld nach dem Mechanismus der Ersatzleitung aus dem Kristall heraus. R. E. Lg.

Laby, T. H., und V. D. Hopper-Melbourne. **Die Ladung des Elektrons.** (Nature London **143**, 157, 1939.)

Kurzer Bericht über eine etwas modifizierte Millikan'sche Öltröpfchen-Methode zur e-Bestimmung. Das senkrechte elektrische Feld wird mit einem waagerechten kombiniert, die Bahn der Tröpfchen mikrophotographisch durch 0,0008 Sek. dauernde Exposition alle $^1/_{25}$ Sek. registriert. So lassen sich Verschiebungen von $3 \cdot 10^{-5}$ cm und Zeitintervalle von 10^{-4} Sek. noch sicher messen, so daß auch größere Tropfen, deren Bewegung zu schnell für visuelle Beobachtung ist, noch sicher der Messung zugänglich werden. Für solche größeren Tropfen sind die Korrektion in Stokes' Gesetz und die Fehler in der e-Bestimmung durch die Brown'sche Bewegung stark vermindert. — Ein Photogramm von Tröpfchenbahnen ist abgebildet. H. Schfr.

Luyet, B. J., **Vitrification of water.** (Physic. Rev. [2] **56**, 1244, 1939.)

Der „glasige Zustand" des Wassers spielte eine Rolle bei den Betrachtungen über das Gefriermikrotom (Kolloid-Z. **57**, 25). Luyet weist darauf hin, daß die hohe Keimbildungsgeschwindigkeit und das rasche Wachsen der Keime beim Wasser gewöhnlich die Ausbildung dieses Zustandes verhindert. Durch außerordentlich rasches Abkühlen kleiner Wassertröpfchen ist ihm aber dieses gelungen. Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop weisen auf den amorphen Zustand hin. Jedoch ist es nicht ausgeschlossen, daß doch Kriställchen kolloider Größenordnung darin enthalten sind. R. E. Lg.

Mc Henry, J. T., G. A. Ampt und E. Heymann-Melbourne, **Fällung von Bariumsulfat bei Anwesenheit von Ammoniumchlorid.** (J. Amer. chem. Soc. **62**, 448, 1940.)

Ein Teil des NH_3 wird als Sulfat an inneren Oberflächen des $BaSO_4$-Kristalls eingebaut. R. E. Lg.

Staudinger, H.-Freiburg i. Br., **Über makromolekulare Verbindungen.** 238. Mitt. **Über niedermolekulare und makromolekulare Chemie.** (J. prakt. Chem. N. F. **155**, 1, 1940.)

Bei Übernahme der Schriftleitung des 1828 begründeten Journals, dem er den Untertitel „Unter Berücksichtigung der makromolekularen Chemie" beifügt, gibt Staudinger einen Überblick über seine jetzigen Anschauungen auf diesem Gebiet. Er unterscheidet die löslichen (Polysaccharide und gewisse Kunststoffe) und die unlöslichen (Keratin, Kollagen, Phenoplaste, Aminoplaste). Bei den unlöslichen „ist anzunehmen, daß ähnlich wie beim Diamant sämtliche Atome untereinander durch Hauptvalenzen verknüpft sind". [Durch die Erwähnung des Diamanten bekennt sich jetzt Staudinger zur Auffassung der Kristallographen, die einen beliebig großen Einkristall von Diamant oder NaCl als ein einziges Molekül bezeichnen. Da in NaCl die Atome bzw. Ionen ebenfalls durch Hauptvalenzkräfte verknüpft sind, kann von hier aus kaum zwischen Unlöslichkeit und Löslichkeit entschieden werden. Ref.]

Bei Erwähnung der Schwierigkeiten, die natürlichen [gewachsenen] Fasern, wie Zellulose, durch Kunststoffe nachzuahmen, führt er die schon von Emil Fischer gemachten Bedenken an. Und er bekennt: „Bei der großen Variationsmöglichkeit in der Zusammensetzung solcher Gemische ist es praktisch unmöglich, z. B. Zellstoffe völlig gleicher Zusammensetzung mit völlig gleichen Eigenschaften zu erhalten,

während die Zellulose stets konstante Eigenschaften besitzt." [K. Hess hat auf die Bedeutung von Wachsen usw. in der (gewachsenen) Zellulosefaser aufmerksam gemacht. Aus dem folgenden Satz könnte Staudinger einmal eine Brücke zu Hess bauen: Er führt ihn zunächst allerdings nur an, um einen anderen Unterschied zwischen niedrig- und hochmolekularen Stoffen zu kennzeichnen:] „Z. B. läßt sich der leichte Übergang eines unbegrenzt quellbaren Kolloids in ein begrenzt quellbares, das bei makromolekularen Stoffen durch minimale Mengen anderer Substanzen hervorgerufen werden kann, bei niedrigmolekularen Stoffen nicht beobachten." — Wieder lehnt er bei seinen Kunststoffen den Mizell-Charakter ab: „Diese Gruppe von Kolloiden sind die Molekülkolloide, die sich im Aufbau ihrer Kolloidteilchen grundlegend von den Mizellkolloiden, den Seifen, unterscheiden." [Man könnte hinzufügen: Weil letztere, ebenso wie die natürliche Zellulose, aus zwei oder mehr Bestandteilen bestehen. Ref.]

„Es ist ein auffallendes Ergebnis in der Entwicklung der Kolloidwissenschaft, daß, nachdem diese Stoffe, vor allem der Leim (Kollos) und seine Lösungen zur Abtrennung dieses Gebietes von der niedrigmolekularen Chemie und zur Benennung Kolloide geführt haben, heute eine Rückgliederung derselben in die organische Chemie erfolgt." [Das klingt fast, als werde dem Leim die Leimähnlichkeit bestritten. Ref.] Der Kolloidlehre gönnt aber Staudinger doch ein Reservat: Sie „entwickelt sich immer mehr zu einer allgemeinen Dispersoidlehre und beschäftigt sich weiter auch mit der Untersuchung mizellar gebauter kolloider Lösungen aus niedrigmolekularen Stoffen". R. E. Lg.

Husemann, E.-Freiburg i. Br., Chem. Inst., **Über die Konstitution von Holzpolyosen.** (J. prakt. Chem. **155**, 13, 1940.)

Holz enthält neben Zellulose und Lignin bis zu 30 Proz. anderer Polysaccharide, die bei den chemischen Aufschlüssen zum großen Teil ungenutzt in die Ablaugen gehen. Da in Deutschland jährlich 3 Millionen Tonnen Holz zu Zellstoff verarbeitet werden, ist Kenntnis des Aufbaus dieser Stoffe erwünscht. Nicht ganz glücklich sind sie 1891 von E. Schulze als Hemizellulosen bezeichnet worden. Denn ihr Baustein ist nicht Glukose.

Xylan aus Buche und Stroh besitzt nur Ketten einheitlicher Länge. Es ist „durch chemische Untersuchungen mit Sicherheit nachgewiesen, daß sie makromolekular und nicht mizellar gebaut sind". [Sie könnten aber vielleicht zu einem mizellaren Bau des Holzes beitragen. Ref.] „Die Einheitlichkeit der Xylane zeigt, daß die Bildung dieser Polysaccharide ganz anders vonstatten gehen muß als die in vitro ausgeführten Polykondensationen." —

Bei den osmotischen Messungen wurden Ultrazellafilter als Membranen benutzt. Es erwies sich eine gründliche Vorprüfung als notwendig, da angeblich gleiche Filter sich in ihrer Dichtigkeit wesentlich unterscheiden können. Bei den Viskositätsmessungen von Lösungen in Schweizer's Reagens und NaOH empfiehlt sich wegen der Lichtempfindlichkeit ein Ostwald-Viskosimeter aus braunem Glas. R.E.Lg.

Schulz, G. V., und E. Nordt-Freiburg i. Br., Chem. Inst., **Fraktionierung polymolekularer Stoffe durch Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen.** (J. prakt. Chem. **155**, 115, 1940.)

Bisher wurde zu solchen Fraktionierungen die Tatsache ausgenutzt, daß in einer polymerhomologenen Reihe die Löslichkeit mit wachsendem Molekulargewicht abnimmt oder die Ausfällbarkeit zunimmt. Bei Stoffen wie Polyäthylenoxyd bereiten diese Verfahren Schwierigkeiten; denn „der unlösliche Anteil nimmt den Charakter eines festen, fast völlig ungequollenen, wahrscheinlich kristallisierten Bodenkörpers an". Der Gedanke, daß man hier durch Verwendung von zwei Flüssigkeiten abgestufter Zusammensetzung, die untereinander nicht mischbar sind, zum Ziele kommen könne, bestätigte sich. Für Polyäthylenoxyd bewährte sich einerseits Wasser, anderseits ein wechselndes Gemisch von Chloroform und Benzol.

„Verteilt sich ein polymolekularer Stoff zwischen zwei flüssigen Phasen, so tritt eine Fraktionierung ein, wenn die Phase, in der die Moleküle des Stoffs die höhere potentielle Energie (kleinere Lösewärme) haben, ein größeres Volumen besitzt als die Gegenphase. Der Effekt kann qualitativ so verstanden werden, daß sich die größeren Moleküle wegen ihrer geringeren Beweglichkeit in der Phase mit der tieferen potentiellen Energie anreichern, während die beweglicheren kleineren Moleküle bevorzugt in die Phase mit dem größeren Volumen gehen." R. E. Lg.

Staudinger, H., und H. Schmidt-Freiburg i. Br., **Über makromolekulare Verbindungen. 241. Mitt.** (J. prakt. Chem. **155**, 129, 1940.)

Es werden unterschieden: a) Sphäromakromoleküle (Glykogen), b) lineare Makromoleküle unverzweigter Fadenmoleküle (Paraffine, Zellulose), c) ebenso verzweigt (Polystyrol), d) ebenso unbekannter Bauart (Polyvinylderivate). „Ideale Vertreter von a) und b) sind bisher durch Synthese nicht zugänglich; sphäromakromolekulare Stoffe und linearmakromolekulare Stoffe [ohne Verzweigung] sind nur als Naturprodukte bekannt. Die Synthese lieferte bisher nur Produkte der Gruppe c) und d)."

Da Synthese von b) durch Polymerisation bisher nicht möglich war, wurde die Polykondensation aus Dikarbonsäure und zweiwertigen Alkoholen (die W. H. Carothers 1929 als Polyester bezeichnet hatte, versucht.

Aus Sebazinsäuredimethylester und Hexadiol wurden zunächst dreidimensionale Makromoleküle mit einigen wenigen Querverbindungen erhalten, die schematisch so dargestellt werden:

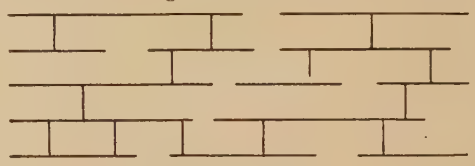


Fig. 1

Die Tatsache, daß der Stoff bei der Bestimmung des Molekulargewichts nach verschiedenen Verfahren sehr verschiedene Werte ergab, wird auf die Verzweigungen (Querverbindungen) zurückgeführt. Nur „das relativ niedrigmolekulare besteht aus unverzweigten Fadenmolekülen, da das nach der Endgruppenbestimmung ermittelte Molekulargewicht mit dem viskosimetrischen übereinstimmt." [Besteht auch die Möglichkeit einer Zerreißung von Querverbindungen durch die mechanische Beanspruchung im Viskosimeter? Ref.]

Nun wurde aber auch bei Polyestern aus Sebazinsäure und Glykol, bei denen wegen Darstellung bei niederer Temperatur keine Verzweigungen zu erwarten waren, Unterschiede in den Molekulargewichten ge-

funden, je nachdem sie viskosimetrisch oder kryoskopisch bestimmt wurden. Vielleicht ist die von C. S. Fuller (1939) angenommene mäanderähnliche Anordnung verantwortlich zu machen. Allerdings steht noch nicht fest, ob diese Mäanderform auch in der Lösung vorhanden ist.

Da auch in anderen Fällen die Verzweigungstheorie nicht genügt, um die beobachteten erheblichen Unterschiede in den bei verschiedenen Verfahren erhaltenen Molekulargewichtsbestimmungen zu erklären, wird noch die Erklärung hinzugezogen, daß „lange einfache Fadenmoleküle in Lösung mehr oder weniger stark gekrümmt sind". Schon bei den Polyvinylderivaten war dieser Verdacht aufgetaucht. Aber vor Fällung einer endgültigen Entscheidung wird noch die Synthese passender Untersuchungsobjekte abgewartet: [Dieses Zögern erklärt sich auch dadurch, daß die Schule Staudinger's sich lange ablehnend verhalten hatte, wenn von anderen wiederholt auf die Möglichkeit einer Streckung geknäuelter Fäden z. B. auch bei den Untersuchungen über Strömungsdoppelbrechung hingewiesen wurde. Ref.] R. E. Lg.

Staudinger, H., und A. W. Sohn-Freiburg i. Br., **Über makromolekulare Verbindungen. 242. Mitt. Über native und umgefällte Zellulosen und deren Nitrate.** (J. prakt. Chem. **155**, 177, 1940.)

Das verschiedene Verhalten zu NaOH, bei der Nitrierung und Azetylierung und bei den Viskositätsbestimmungen bei nativer Zellulose und der z. B. aus Schweizer's Reagens umgefällten war bekannt. Aber auch bei den nativen Zellulosen selbst macht die Bestimmung des durchschnittlichen Polymerisationsgrades D. P. durch Viskositätsmessungen oft große Schwierigkeiten. Es werden deshalb 3 verschiedene Gruppen von nativer Zellulose unterschieden: a) normale oder rein glukosidische Zellulose, b) Esterzellulosen, bei welchen sich an einzelnen Stellen der Kette esterartige Bindungen finden, und c) fehlerhafte, in welchen einzelne Glukosereste z. B. durch Oxydation verändert sind.

Wenn bei a) der D. P. durch Nitrierung mit $HNO_3 + H_3PO_4$ um 50 Proz. steigen kann, so wird dafür die Möglichkeit einer Kondensation angenommen. Sie ist nur bei bereits Hochpolymeren möglich. — Ein Beispiel für Verkleinerung des D. P. wird für b) gegeben: Wenn durch Alkali die Esterbindungen verseift werden, so entstehen kürzere, rein glukosidische Ketten. Das kann auch Schweizer's Reagens herbeiführen. Beim Nitrieren bleiben dagegen die Esterbindungen erhalten. Die von A. af Ekenstam (1936) empfohlene Viskosimetrie in konzentrierter H_3PO_4 ist nicht brauchbar, wenn b) vorliegt. Denn neben Verseifung der Esterbindungen findet noch eine geringe Spaltung von glukosidischen Bindungen statt.

Bei a-Zellulose, die zum Kondensieren beim Nitrieren neigt, darf man zur Bestimmung der Fasereigenschaften keine Viskositätsbestimmungen des Nitrats vornehmen. Die in Schweizer's Reagens genügt. Bei Esteroxyzellulosen hat man dagegen die Lösung des Nitrats in Azeton zu viskosimetrieren, und nicht die in Schweizer's Reagens. Jedoch kommt letztere dann in Betracht, wenn man den Festigkeitsverlust der *b*-Faser nach dem Waschen feststellen will. Dieser ist bei *b* viel größer als bei a. Daß allerdings hier noch Weiterarbeit zu leisten ist, geht aus der Forderung hervor, eine Methode auszuarbeiten, die es erlaubt, die Nitrate der Esteroxyzellulosen von den Kondensationsnitraten schnell und sicher zu unterscheiden.

Besonders auch bei den technischen Präparaten zeigt sich die Schwierigkeit, „daß sich in vielen Fällen das zellulosehaltige Material nicht in polymeranaloge Nitrate verwandeln läßt, sondern daß zwischen den Nitraten und den Zellulosen eine Kettenlängendifferenz besteht. Bei technischen Produkten wie Zellstoffen und Zellwollen ist diese vollständig unübersichtlich". So zeigt ein spezialveredelter Fichtenzellstoff in Schweizer's Reagens einen D.P. von 720, als Nitrat in Azeton dagegen 1950. Die für die Technik bedeutsame Zelluloseforschung „steht — vom Standpunkt der makromolekularen Chemie aus gesehen — in den ersten Anfängen". R. E. Lg.

Husemann, E.-Freiburg i. Br., **Über die Konstitution von Salepmannan.** (J. prakt. Chem. **155**, 241, 1940.)

Das in Orchideenknollen bis zu 30 Proz. enthaltene Polysaccharid ist im Gegensatz zu den schwer löslichen Steinnußmannanen in Wasser leicht löslich. Da die Salepmannane (ebenso wie die Zellulose) langgestreckte unverzweigte Moleküle besitzen, kann die Wasserlöslichkeit nicht wie bei Glykogen und Arabo-Galaktanen auf Kettenverzweigungen beruhen. Die beobachtete Abspaltbarkeit von Essigsäure läßt vermuten, daß diese Fremdmoleküle die Kohäsion zwischen den Kettenteilen vermindern.

Da die Moleküle verschiedener Größe sind, wird vermutet, daß bei Reservepolysacchariden ein Gleichgewicht zwischen enzymatischem Auf- und Abbau besteht, während Gerüstsubstanzen, die keiner Spaltung unterworfen sind, Moleküle einheitlicher Länge besitzen. R. E. Lg.

Staudinger, H., und H. Warth-Freiburg i. Br., **Über die Konstitution von hochpolymeren Kunststoffen.** (J. prakt. Chem. **155**, 261, 1940.)

Polyvinylderivate lösen sich unter Quellung zu Kolloiden hoher Viskosität mit anomalen Strömungsverhältnissen. Das war von K. Hess (1931) bei Naturstoffen in Beziehung zu einer Biostruktur gebracht worden, die durch den Wachstumsprozeß bedingt sei. Bei den synthetischen Hochpolymeren fällt diese Deutungsmöglichkeit weg, und es wird beantragt, sie auch für die Naturstoffe wie Zellulose und Kautschuk fallen zu lassen.

In der Fabrikation ist ein kontinuierliches Anwachsen möglich, von den niedrigmolekularen (d. h. 10—100 Grundmolekülen) Hemikolloiden bis zu den Hochpolymeren (1000 und mehr), für welche Staudinger den von Wo. Ostwald eingeführten Ausdruck Eukolloide anwendet. „Da die Teilchen der niedersten Glieder Moleküle sind, müssen die der höchsten Glieder Makromoleküle sein." [Auch die der niederen Glieder sind es im Sinne der Kristallographen. Ref.]

[Bei der hohen Bedeutung, die Staudinger bisher den Viskositätsbestimmungen für die Bestimmung der Polymerisationsgrade zugemessen hat, ist es besonders anerkennenswert, daß er nun selber eine große Warnung ausspricht:] „Das Viskositätsgesetz der linearmakromolekularen Stoffe ist für Polyvinylazetate, Polymethakresylester und Polyakrylester nicht gültig." Die aus osmotischen Messungen ermittelten, „also die wirklichen Durchschnittspolymerisationsgrade sind 3—8mal so groß wie die aus Viskositätsmessungen errechneten." — Bei der Deutung dieser außerordentlichen Diskrepanz wird zunächst wieder an Verzweigung der Ketten durch unbekannte Nebenreaktionen gedacht. Jedoch muß

dieser Deutungsversuch aus mehreren Gründen aufgegeben werden. „Es ist deshalb möglich, daß für die Polyvinylverbindungen das Viskositätsgesetz für Fadenmoleküle in Lösungen nicht gilt, da deren Fadenmoleküle in Lösungen nicht langgestreckt, wie die der Zellulose und ihrer Derivate sind, sondern Krümmungen aufweisen, und zwar um so stärkere, je länger die Fadenmoleküle sind." „Über den Polymerisationsgrad dieser Fadenmoleküle geben nur osmotische Messungen Aufschluß."

„Es ist deshalb die Feststellung wichtig, daß außerordentlich hochpolymere Produkte, wie z. B. die höchstmolekularen Polyvinylazetate und Polymethakresylester, in Lösung den mesokolloiden und nicht den eukolloiden Verbindungen gleichen." R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Pöschl, Th.-Karlsruhe, T. H., **Mikrozerreißmaschine zur mikrophotographischen und mikrokinematographischen Untersuchung von Kunststoffen.** (Arch. Eisenhüttenwes. **43**, 189, 1940.)

Eine Bestimmung der Bruchdehnung durch Messung der Änderung der Gesamtlänge eines Probestabes muß ersetzt werden durch eine Bestimmung des Verhaltens von Einzelkörnern innerhalb des Probestückes. Das wird ermöglicht durch die Vereinigung eines Mikrozerreißapparates mit einem Mikroskop. Dabei ergibt sich, daß die Verformbarkeit einzelner Kristallkörner im Stück das Mehrfache ihrer ursprünglichen Länge betragen kann. Die Beanspruchung kann in sehr unregelmäßiger Form verteilt sein auf viele Tausende von Einzelkristalliten. R. E. Lg.

Albert, O., und O. Kratky-Wien, I. Chem. Univ.-Lab., **Ein neues Osmometer mit rascher Gleichgewichtseinstellung.** (Österr. Chemiker-Ztg. **1940**, Nr. 7 und 8.)

Um die bekannten Abweichungen vom van't Hoff'schen Gesetz bei Fadenmolekülen zu umgehen, hat Wo. Ostwald (Kolloid-Z. **23**, 68, 1918) die Forderung gestellt, daß mit sehr geringen Konzentrationen gearbeitet würde. Das erfordert aber die Messung sehr kleiner Steighöhen. Helfen kann hier das bei Eiweißstoffen so erfolgreich angewandte dynamische Verfahren: Man gibt verschiedene Einstellungen der Flüssigkeit im Steigrohr vor und ermittelt die Geschwindigkeit, mit welcher der Meniskus steigt oder sinkt. Durch Interpolation kann man dann jene Höhe errechnen, bei welcher weder Steigen noch Sinken erfolgen würde, also Gleichgewicht besteht.

Das hiernach gebaute Osmometer von G. V. Schulz (Z. physik. Chem. Abt. A **158**, 237, 1932; **176**, 317, 1936 und **177**, 453, 1936) arbeitet außerordentlich langsam. Um die Zeit abzukürzen, werden hier die Lösungen gerührt, wodurch die Diffusion des Lösungsmittels durch die semipermeable Membran beschleunigt wird. Die Einstellung des Gleichgewichtes erfolgt dann schon nach 13 statt nach 48 Stunden.

Allerdings ist beim Rühren zu beachten, daß der Meniskus anfänglich unter den Gleichgewichtswert fällt. Wahrscheinlich ist eine Deformation der Membran daran schuld. R. E. Lg.

Sookne, A. M., und M. Harris-Washington, D. C., **Elektrophoretische Studien an Wolle.** (Bur. Standards J. Res. **23**, 471, 1939; Res. Paper 1245.)

Im Azetatpuffer liegt der isoelektrische Punkt der Schuppen und Außenzellen von Wolle höher als im Phthalatpuffer, und zwar bei $p_H = 4{,}5$, während dieser Punkt für fein gemahlene Wolle bei $p_H = 4{,}2$ liegt. Besonders genau verliefen die Messungen in der horizontalen Mikro-Elektrophoresezelle von Abramson.

Als wesentlich wird der Unterschied zwischen dem isoelektrischen und dem isoionischen Punkt hervorgehoben. „Der isoionische Punkt wird definiert als derjenige, bei welchem dissoziierbare Gruppen des Stoffes gleich stark und ausschließlich sich mit H^+- und OH'-Ionen verbinden. Er stimmt mit dem isoelektrischen Punkt nur dann überein, wenn der Stoff sich nicht mit anderen als H^+- und OH'-Ionen verbindet. Es folgt also daraus, daß — wenn es auch möglich sein kann, den isoelektrischen Punkt nach verschiedenen Methoden, z. B. durch Titration, zu ermitteln, vorausgesetzt, daß der Stoff sich ausschließlich mit H^+- und HO'-Ionen verbindet — nur eine elektrokinetische Methodik in allen Fällen in der Lage ist, den isoelektrischen Punkt zu bestimmen[1])." Bei gewissen in flüssiger Form vorliegenden Eiweißstoffen stimmen die beiden Punkte praktisch überein. Bei unlöslichen, insbesondere kristallinen Stoffen können die Werte aber weit auseinander liegen. Bei Wolle liegt ein solcher Fall vor, der zu sehr verwirrenden Literaturangaben geführt hat (vgl. insbesondere J. B. Speakman und E. Stott, Trans. Faraday Soc. **30**, 539, 1934; M. Harris, Bur. Standards J. Res. **8**, 779, 1932, Res. Paper 451). Der stabilste Punkt einer Faser braucht nicht, wie meist angenommen, mit dem isoelektrischen Punkt eins zu sein. Das wird von der molekularen Bindungsart abhängen, und er dürfte insbesondere bei —S—S-Bindungen, die gegen schwache Alkalien sehr empfindlich sind, höchstwahrscheinlich nicht beim isoelektrischen Punkt liegen. Der isoionische Punkt berücksichtigt nur die Eigenschaften der Faser mit bezug auf Alkali und Säuren, er wird wesentlich sein für das Färben mit echt gelösten Farbstoffen, die Herauslösung von Aschebestandteilen und die Filzherstellung, während der isoelektrische Punkt — dessen Lage von der Art der Pufferung der wässerigen Phase abhängt — das Waschen, Appretieren und teilweise das Färben mit kolloiden Farbstoffen maßgeblich beeinflussen wird. Pr.

Ferber, E., und H. Luther-Breslau, **Die quantitative Analyse der gasförmigen Paraffinkohlenwasserstoffe durch Adsorption und Desorption.** (Angew. Chem. **53**, 31, 1940.)

In Ausgestaltung der grundlegenden Methodik von K. Peters und W. Lohmar (Beih. Z. Ver. Dtsch. Chem. **1937**, Nr. 25) fanden Verff., daß die quantitative Erfassung durch fraktionierte Adsorption bei niedriger Temperatur gelingt, wenn man die fraktionierte Destillation als Vorstufe in den Analysengang einbezieht. Das Gesamtgas (außer H_2) wird bei — 183° kondensiert und dann wird langsam abdestilliert. Bei — 120° werden Butan und ein Teil des Propans von Al_2O_3 (Aktivtonerde Nr. 967/21 der I. G.) adsorbiert, der Rest Propan und Äthan werden in einer leeren Falle bei — 183° ausgefroren, Methan wird bei — 170° von Aktivkohle adsorbiert. Jetzt sind nur noch

[1]) Gesperrt vom Ref.

2 binäre Fraktionen durch Explosionsanalyse zu bestimmen an Stelle von 4 binären Fraktionen im Gange der Desorptionsanalyse. Gegenüber der Adsorptionsanalyse ist die Einstellung der Temperaturen bei der Desorptionsanalyse viel schwieriger, da das Adsorptionsmittel die Wärme schlecht leitet, und außerdem ändert sich hier wegen des Verdrängungsprinzips je nach Art der Ausgangsstoffe die Zusammensetzung der desorbierten Anteile. Auch geht die Adsorptionsanalyse zeitlich rascher vonstatten. Sie läßt sich zu einem kontinuierlichen Kontrollverfahren ausbauen. — Ein besonderes Stück der im Original beschriebenen Gesamtapparatur dient zur Hydrierung ungesättigter Verbindungen, wofür Platinasbest bei Zimmertemperatur einen geeigneten Katalysator abgibt. Pr.

Schwab, G.-M.-München, und A. N. Ghosh-Piräus, **Anorganische Chromatographie. V. Anorganische Chromatographie als Hilfsmittel der Mikroanalyse.** (Angew. Chem. **53**, 39, 1940.)

Versuche mit einem Rohr von 1—2 mm ø bei etwa 100 mm Länge. Zur mikrochemischen Indikation bei der Chromatographie sind H_2S-Wasser und $(NH_4)_2S$ sehr brauchbare Entwickler gegenüber Schwermetallionen mit Al_2O_3 als Adsorbens. Die Empfindlichkeit ist ungefähr dieselbe wie bei der Feigl'schen Tüpfelanalyse. Bei $Fe^{\cdots}$ ist die erfaßbare Menge im Einzelnachweis etwa 100mal kleiner als beim Halbmikroverfahren von Schwab und Jockers (Ref. Kolloid-Z. **90**, 353, 1940). Mikrochemische Trennungen nach diesem Verfahren sind möglich, aber „die Gegenwart eines 2. Ions mit ähnlichen chromatographischen und Fällungseigenschaften verschlechtert die Grenze der Erfaßbarkeit". Pr.

Kumutat, E.-Königsberg, **Über die elektrochemische Bodenverfestigung nach dem Verfahren von L. Casagrande.** (Angew. Chem. **53**, 168, 1940.)

Nach Casagrande (Hauptpatent 621 694) läßt man Gleichstrom auf tonige Böden einwirken, und zwar zwischen Aluminiumelektroden, um eine Verfestigung des Baugrundes zu erzielen. Bei z. B. 25 V und 0,3 Amp. treten in 3 Tagen starke Veränderungen im umgebenden Boden auf. Das Wasser sammelt sich in Kathodennähe, die Anode ist von einer Zone saurer Reaktion umgeben, und die beweglichen Ionen sind von hier verschwunden. Das $Al(OH)_3$ setzt sich in den gröberen Poren ab. Es tritt eine solche Verfestigung ein, daß es möglich wird, schwebende Pfahlgründungen sicher auszuführen, d. h. solche, bei denen die Pfahlspitze in einem nicht tragfähigen Boden mit ursprünglich mangelhafter Mantelreibung zwischen Pfahloberfläche und Boden festsitzt. Grade in sehr quellfähigen, tonigen und humösen Böden tritt diese Erscheinung in erster Linie auf. Der Vorgang wird elektrokinetisch gedeutet. Die Vorzüge des Aluminiums als Elektrodenmaterial auf anodischer Seite ist ohne weiteres verständlich, weil seine dreiwertigen Ionen hervorragend koagulierende Eigenschaften besitzen. Bei Eisenanoden tritt die gewünschte Wirkung nicht auf, weil $Fe^{\cdots}$ zu $Fe^{\cdot\cdot}$ reduziert wird, und dieses viel schwächer wirkt. Daß aber das Aluminium auch auf kathodischer Seite eine Vorzugsstellung einnimmt, ist durch zahlreiche Versuche im Laboratorium und in der Praxis erwiesen worden. Es verwächst mit seinen Oxydationsprodukten und den sich bildenden Niederschlägen mit der ganzen Bodenumgebung, indem von beiden Elektroden aus fein verteiltes, besonders wirksames $Al(OH)_3$ vordringt und „die Koagulationswirkung und Entquellung stabilisiert". — Diese Arbeit bringt somit eine sehr interessante Erweiterung der technischen Nutzanwendung der Elektroosmose und verwandter Erscheinungen. Pr.

Lull, S. E., und A. S. Watts-Columbus, Ohio, **Fraktionierung nichtplastischer Pulver durch Sedimentation in Wasser.** (Bull. Amer. Ceram. Soc. **19**, 68, 1940.)

Beschreibung eines Sedimentationsgefäßes aus Metall für die ruhende Sedimentation feiner Teilchen nach dem Stokes'schen Gesetz. Bei Proben von 20—40 g aus Feuerstein oder Feldspat ist eine 3—4-malige Wiederholung des Versuchs an derselben Probe erforderlich, um das durch verschiedene Faktoren bedingte Mitreißen feiner Teile durch gröbere auszuschließen. 1 Proz. des organischen Suspensionsmittels Daxad Nr. 23 (Dewey and Almy Chemical Co.) wurde dem Wasser zugefügt. Die Absitzdauer für Teilchen von 20 μ betrug 2 Stunden, für Teilchen $< 10\ \mu$ 5 Stunden. Pr.

Zimmermann, K.-Gouda (Niederlande), **Versuche mit dem Plastographen von Brabender.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **21**, 135 u. 206, 1940.)

Die Verwendung und Brauchbarkeit des Farinographen von Brabender für die Bewertung der Konsistenz von Tonbrei wird erläutert. (Der Apparat wurde in anderem Zusammenhang von K. Göhde beschrieben, vgl. Kolloid-Z. **91**, 74, 1940.) Pr.

Longsworth, L. G., und D. A. Mac Innes-New York, **Die Interpretation einfacher elektrophoretischer Bildmuster.** (J. Amer. chem. Soc. **62**, 705, 1940.)

Untersuchungen mit der auf einer beweglichen photographischen Platte registrierten wandernden Schichtgrenze nach dem Schlierenverfahren haben ergeben, daß bei vertikaler Flüssigkeitssäule die sich nach unten bewegende Flüssigkeits-Schichtgrenze den richtigen Wert für die Beweglichkeit ergibt. Die Versuche wurden mit Ovalbumin bei 0° und $p_H = 3{,}92$ ausgeführt. Die Beweglichkeit ist nur in geringem Maße von der Eiweißkonzentration abhängig. Die sog. δ- und ε-Grenzen lassen sich unter gewissen Umständen unterdrücken. Pr.

Andrews, A. C., **Die physikalische Chemie des Sekalins. Studien über die Elektrophorese und Diffusionskonstante des Prolamins des Roggens.** (J. Amer. chem. Soc. **62**, 942, 1940.)

Im Elektrophorese-Apparat nach Tiselius wird der isoelektrische Punkt in einer Alkohol—Wasser-Mischung zu $p_H = 6{,}67$ bestimmt. Im Diffusionsapparat nach Tiselius und Gross (Kolloid-Z. **66**, 11, 1934) wird die Diffusionskonstante zu $4{,}78 \cdot 10^{-7}$ cm² bei 25° ermittelt. Aus der Sedimentationskonstante errechnet sich das Molekulargewicht zu etwa 40 000. Pr.

Deatherage, F. E., und H. A. Mattill-Iowa City, **Antioxydantien und die Autoxydation von Fetten. Autoxydation von Ölsäure, Methyloleat, Oleylalkohol und cis-9-Oktadecen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1425, 1939.)

Beschreibung einer neuen Glasapparatur, welche das Auffangen und die Analyse der flüchtigen, bei der Reaktion gebildeten Produkte, die Messung der O_2-Aufnahme und die Analyse des oxydierten Rückstands ermöglicht. Die genannten Körper werden in ähnlicher Weise verändert, sie bilden u. a. Peroxyde, Persäuren, Aldehyde, substituierte Äthylenoxyde, Säuren, Alkohole, Verbindungen derselben und H_2O. Einzelheiten über den Reaktionsmechanismus im Original. Der

O_2-Verbrauch je molare Doppelbindung ist am geringsten für Ölsäure, am höchsten für Oleylalkohol; bei den zwei anderen Körpern ist er etwa gleich. Etwa $^1/_4$ des aufgenommenen O_2 erscheint als H_2O. Oxy-Abkömmlinge von Säuren usw. gehören zu den wichtigsten Produkten des Vorgangs. Pr.

Edge, S. R. H., und V. G. W. Harrison, **Prüfungen auf Leimfestigkeit.** (Wld. Paper Trade Rev. **1940**, 14.)

Es wird die Zeit bestimmt, in welcher reines oder mit Reagenzien versetztes Wasser im darauf schwimmenden Papier zur Oberfläche dringt. Bei dem am meisten angewandten Verfahren betupft man die Oberseite des Papiers mit $FeCl_3$ und legt dieses auf eine NH_4CNS-Lösung. Oder die Oberseite hat einen Überzug von pulverförmigem Zucker, Stärke und Methylenblau. Die Farbvertiefung zeigt an, daß Wasser durchgedrungen ist. Diese und ähnliche sowie das Verfahren der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit zeigen bei der Anwendung auf das gleiche Papier derartige Unterschiede an, daß es notwendig erscheint, nach einem besseren Verfahren zu suchen. R. E. Lg.

Frölich, K.-Hannover, Inst. f. techn. Physik, **Versuche zur Ermittlung des Spannungsverlaufs in Modellen.** (Z. techn. Physik **20**, 329, 1939.)

Beobachtungen an einer glyzerinhaltigen Gelatinegallerte. Die dazu notwendigen Marken können angebracht werden durch Kopieren auf eingelagerte Schichten einer photographischen Emulsion. Als noch einfacher wird empfohlen, 0,1 mm große Kügelchen aus Plexiglas einzulegen. [Vom füllkörperhaltigen Kautschuk ist bekannt, daß bei der Spannung kleine Hohlräume an der Grenze von Füllkörper und Kautschuk entstehen können. Sollten sich solche auch hier ausbilden, so könnte der Spannungsverlauf gestört werden. Ref.] R. E. Lg.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Paul, M., **Über Kondensationsvorgänge in der freien Atmosphäre.** (Meteorol. Z. **56**, 297, 1939.)

Ein Teil der bei der Kondensation des Wasserdampfes zu Tröpfchen entstehenden Kondensationswärme wird nicht immer so rasch an die Umgebung abgegeben, daß eine Hemmung des Weiterwachsens ausbleibt. Es kann vorkommen, daß ein Teil der Kondensationswärme mit den fallenden Regentropfen in tiefere Zonen getragen wird. R. E. Lg.

Rossmann, F.-Göttingen, Aerodyn. Vers.-Anst., **Über die Bildung und Auflösung des Hagels.** (Ann. Hydrogr. marit. Meteorol. **1940**, 89.)

Rossmann, F., **Blitz und Hagel. (Über die elektrische Natur des Gewitters.)** (Meteorolog. Z. **1940**, 372.)

Stützen für den von A. Volta 1804 vermuteten Zusammenhang zwischen der Entstehung von Hagel und Blitz. Die Bildung von Niederschlagselementen von fester Form bringt die hohen, zum Blitz führenden Feldstärken. Dazu trägt die niedere DEK des Eises (= 3) wesentlich bei.

Den schalenförmigen Aufbau der Hagelkörner sucht Rossmann durch ein Pendeln (Absinken und Wiederhochgetriebenwerden durch aufsteigenden Wind) in der Gegend der Nullgradfläche. [Dieser und der von Findeisen betonte äußere Wechsel ist zweifellos mit in Rechnung zu setzen. Aber durch rhythmische Kristallisation ließe sich ein geschichteter Aufbau ebenfalls erklären. In Kunsteisblöcken findet man oft eine Schichtung der eingeschlossenen Luftbläschen. Die Entstehung solcher Strukturen ist zu vergleichen mit derjenigen der Kappenquarze. — Das kann von grundsätzlicher Bedeutung sein, wenn es darauf ankommt, die Vorgeschichte eines Hagelkorns aufzudecken. Ref.] R. E. Lg.

van Praagh, G., **„Säure" von Quarz.** (Nature, London **143**, 1068, 1939.)

Neutrales Wasser wird durch feingepulverten Quarz sauer. Wahrscheinlich ist das durch mitgebrachte adsorbierte CO_2 bedingt, da Quarzpulver nach Erhitzen im Vakuum auf 300° C und langsamem Abkühlen diese Wirkung nicht mehr hat. [Oder bedingen die Gitterstörungen nach frischer Pulverung die Säuerung und heilen die Störungen bei jener Nachbehandlung aus? Ref.] R. E. Lg.

Friend, J. N., und J. P. Allehin-Birmingham, **Farbe des Cölestins.** (Nature, London **144**, 633, 1939.)

Die Farbe des roten und blauen Cölestins ist nicht, wie Doelter es glaubte, durch kolloiden Schwefel bedingt, sondern durch kolloides Gold. Die Teilchengröße des Goldes bestimmt die Farbe. R. E. Lg.

Hofmann, A.-Rostock, Chem. Inst., **Kristallchemie des Kohlenstoffs.** (Angew. Chem. **53**, 281, 1940.)

In den feinstkristallinen Kohlenstoffen (Aktivkohlen, Ruße) ist der Abstand der Schichtebenen etwas größer als im grobkristallinen Graphit. Diese Ebenen sind auch etwas weniger geordnet.

Zur Gewinnung dieser feinstkristallinen elementaren Kohlenstoffe muß man bei der Verkokung z. B. des Zuckers bis zu 1000° C gehen. Aber schon bei 300° beginnen einzelne Graphitkeime darin aufzutreten. Diese Keime sind mit ihren organischen Randverbindungen in gewissen Lösungsmitteln löslich. R. E. Lg.

Nakaya, U., M. Hanazima und K. Dezuno-Hokkaido, Kaiserl. Univ., **Experimentelle Studien über Fenster-Reifkristalle, ein allgemeiner Überblick.** (J. Fac. Sci. Hokkaido Imp. Univ. Ser. II **3**, 1, 1939.)

Es ist Nr. 12 einer Serie über Schneekristalle, die 1934 in der gleichen Zeitschrift begann und 67 Tafeln mit Abbildungen brachte. Die hier untersuchten Eisblumen auf Glasplatten sind in einer Kältekammer bei bestimmter Temperatur und Feuchtigkeit erzeugt. Das Glas ist in verschiedener Weise gereinigt. In einer der Abbildungen zeigt sich ein spiraliges Wachstum der Kristallite. Hier war ein Abreiben mit natürlicher Baumwolle vorhergegangen. Da diese 0,5 Proz. Wachs enthält (Leinen bis zu 2 Proz.), wird angenommen, daß sich eine dünne Wachshaut auf das Glas übertrug. S. Tanaka (J. Amer. Res. Inst. Tokyo **11**, 367, 1936) hatte angegeben, daß molekulardicke Filme organischer Stoffe auf festen Flächen zuweilen in Spiralen springen. Vielleicht sei die Eisblumenstruktur also in der Unterlage vorgebildet. Mit Paraffindunst beschlagene Glasplatten, Glimmer- und Quarzflächen zeigten andere Eisblumen als reines Glas. [Die einfache Konservierung der Eisblumen in Gelatinegallertschichten, welche eine Abbildung in Wo. Ostwald's „Welt der vernachlässigten Dimensionen" zeigt, ist den Verff. nicht bekannt. Durch Zusätze zur Gelatine, z. B. gewisser organischer Farbstoffe, kann man die Neigung zu spiralenähnlichen Windungen fördern. Ref.] R. E. Lg.

Meier, F. W.-Stuttgart, Techn. Hochschule, **Zur Kenntnis der Konstitution des Kaolins und seines Verhaltens beim Erhitzen auf höhere Temperaturen.** (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **73**, 35—115, 1940.)

Das Mineral Kaolinit $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$ gibt zwischen 450 und 530° C 1 H_2O ab. Das zweite H_2O folgt zwischen 800 und 1000° C. Dabei dissoziiert der wasserfreie Kaolinit in zunächst instabilen Silimanit, der unter starker endotemer Wärmetönung [wohl Berzelius-Effekt?] zwischen 1180 und 1260° C in das stabile Kristallgitter übergeht. Röntgendiagramme zeigen, daß Kaolin bei der Entwässerung keine wesentlichen Gitterveränderungen erleidet und beim Erhitzen auf höhere Temperaturen, ohne eine amorphe Phase zu durchschreiten, in eine neue Kristallart übergeht. R. E. Lg.

Mertin, H.-Halle a. d. S., Geol. Paläont. Inst., **Über Brackwasserbildungen in der Oberen Kreide des nördlichen Harzvorlandes.** (Nova Acta Leopold. N. F. **7**, Nr. 48, 1939.)

Bei der Bildung des Wattenschlicks spielen biologische Vorgänge eine wichtige Rolle. Weigelt (1923) wies auf die Mitwirkung der Diatomeen hin. Durch ihre schleimigen Überzüge verfestigen sie das Sediment so, daß es der Bewegung des zurückflutenden Wassers widersteht. Werden die Diatomeen durch neues Sediment überlagert, so vermögen sie sich nach oben zu arbeiten und dort eine neue Haut zu erzeugen. Bei Tonen, die aus untersenonen Brackwassern stammten, ließen sich durch Lackabzug (nach Voigt) dünne Häutchen von feinverteiltem Schwefeleisen nachweisen. — Bei der Entstehung der Toneisensteinbildungen sind organische Fällungsmittel mit in Rechnung zu setzen. R. E. Lg.

Grün, R.-Düsseldorf, Forsch.-Inst. Hüttenzement-Ind., **Das Mikroskop als wichtiges Hilfsmittel bei der Herstellung von Hüttenzement.** (Mikrokosm. **33**, Nr. 6, 1940.)

Hochofenschlacke kann zur hydraulischen Erhärtung befähigt sein. Allerdings muß ihr dazu als „Anreger" etwa 30 Proz. Portlandzement und 2 Proz. Gips zugesetzt werden. Als man aus solchen Mahlungen ein handelsfähiges hydraulisches Bindemittel herstellte, traten sehr oft Versager ein. Im Polarisationsmikroskop zeigte es sich, daß die brauchbaren Schlacken glasig waren. Sie waren entstanden durch plötzliches Abschrecken der glühenden Schlacken durch kaltes Wasser. Dieses Verfahren war ursprünglich nur deshalb angewandt worden, um eine leichter transportfähige granulierte Masse zu erhalten. Erfolgte die Abkühlung, z. B. wegen Wassermangel, zu langsam, so bildeten sich in der Schlacke Kristalle von melilithähnlichem Aufbau aus, denen das Abbindungsvermögen ganz fehlt.

Die langsam erstarrten, basaltartigen Stückschlacken neigen zuweilen zum Zerrieseln. Das kann gefährlich werden, wenn sie als Gleisschotter, Straßenbausteine usw. verwandt werden. An Dünnschliffen zeigt sich diese Neigung bei der Mikroskopie im ultravioletten Licht. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Carey, E. J.-Milwaukee, Dep. of Anatomy, Univ., **Liesegang- und Muskel-Druck-Wellen.** (J. Amer. med. Assoc. **114**, 753, 1940.)

Nachdem kürzlich schon Raman und seine Mitarbeiter gezeigt haben (Proc. Indian Acad. (A) **9**, 455, 1939), daß die für jeden Wellenvorgang charakteristischen Superpositionserscheinungen auch bei den Liesegang'schen Ringen auftreten, bringt die vorliegende Arbeit einen neuen Beweis für den Wellencharakter dieses Phänomens.

Verf. verfolgt die bei der Verwendung der üblichen Reagenzien in Mikrokapillarrohren entstehenden Liesegang'schen Bänder, vergleicht sie mit den Bänderungen der quergestreiften Muskeln und findet, daß in beiden Fällen ein physikalisch-chemischer Wellenmechanismus für die Erscheinungen verantwortlich gemacht werden muß.

Zu den Versuchen werden Mikrokapillaren verschiedener Weite (25—100 μ Durchmesser) bzw. Froschmuskeln (Rana pipiens) und Eingeweide- sowie Uterusmuskulatur von lebenden Meerschweinchen verwandt. Die in den gelatinehaltigen Kapillarrohren auftretenden Mikrobänder haben Abstände von 0,5 bis 35 μ bei Silberjodid und 4—60 μ bei Silberchlorid; Superpositionseffekte erhält man, wenn gleichzeitig Silberjodid und Silberchlorid in demselben Kapillarrohr erzeugt werden. Ähnliche Erscheinungen treten bei Muskeln auf, hier ist die Breite der Bänderung und die Größe der Superposition vom Bewegungs- bzw. dem Reizzustand des Muskels abhängig; Breite der Bänderung, Wellenlänge und Größe des physikalisch-chemischen Umsatzes stehen in funktionalem Zusammenhang. Adolf Krebs.

Richter, R.-Berlin, Pharmakol. Inst., **Über den Zusammenhang zwischen Toxizität und Darmwirkung bei Klapperschlangen- und Bienengift.** (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **189**, 172, 1938.)

Beim Bienengift läßt sich die histaminähnliche von der anderen darmwirksamen Substanz durch Ultrafiltration trennen. R. E. Lg.

Brock, N., H. Druckrey und H. Herken-Berlin, Pharmakol. Inst., **Der Gewebestoffwechsel nach Schädigung und physiologischer Erregung.** (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **191**, 687, 1939.)

Versuche über die Beeinflussung des Gasstoffwechsels von Warmblütergewebe in der Warburg-Apparatur durch Azetylcholin (als physiologisch wirksamer Substanz) und durch Physostigmin (als „Pharmakon") geben ähnliche Resultate wie die an Seeigeleiern. Sie deuten an, daß „die Zelle nicht über beliebige Möglichkeiten verfügt, einen physiologischen oder unphysiologischen „Reiz" zu beantworten, sich vielmehr durch eine außerordentliche Armut an solchen Möglichkeiten auszeichnet. So weit wir sehen, spielen vornehmlich Änderungen der Permeabilität der Zellgrenzschichten oder Änderungen des Quellungszustandes der Eiweißkörper oder Lipoide eine Rolle, während die beobachteten Stoffwechselvorgänge erst eine Folge dieser zu sein scheinen, wenn sie auch ihrerseits wieder als ursächliches Moment in Frage kommen". — Zwischen „physiologischer Erregung" und „unspezifischer Schädigung" scheinen Übergänge und Beziehungen zu bestehen. R. E. Lg.

Stelzer, S.-Tübingen, Chirurg. Klin., **Die Bestimmung des Prontosils solubile im Vollblut und Blutplasma nach seiner Isolierung mittels der chromatographischen Adsorptionsanalyse.** (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **194**, 133, 1940.)

Daß die Bindung des Prontosils an die Bluteiweiße nur durch Adsorption erfolge, wird dadurch

wahrscheinlich gemacht, daß Prontosil ihnen bei der chromatographischen Analyse durch die stärkere Adsorption auf Talk usw. entzogen werden kann. Es wird vermutet, daß die Adsorption des Prontosils an die Körpereiweiße stärker ist als die Adsorption der Bakterientoxine an letztere. Deshalb vermöge Prontosil die Toxine von den Körperproteinen zu verdrängen und damit ihre schädliche Wirkung aufzuheben. Daneben wird die Möglichkeit erörtert, daß die Plasmaeiweiße eine Vehikelfunktion auf das Prontosil ausüben und damit ihr Eindringen in die Bakterien ermöglichen könnte.

Für die chromatographische Analyse des Prontosils im Blut oder Plasma (mit Liquoid-Roche ungerinnbar gemacht) bewährt sich als Adsorptionsmittel am besten Talk und Frankonit. Für das Arbeiten mit sehr kleinen Mengen wird ein quantitatives Mikroverfahren mit Kapillaren angegeben. R. E. Lg.

Yuile, Ch. L., und R. E. Knutti-Rochester, N. Y., School of Med., **Der Einfluß intravenöser Injektionen von Gummiarabikum auf die Blutplasmaproteine. II.** (J. exper. Med. **70**, 605, 1939.)

Nach Wiederholung der Injektionen beim Hunde kommt zu der Verminderung der Globuline, welche nach einer einmaligen Injektion beobachtet worden war, auch noch die des Albumins. Das hält so lange an, wie der Gummigehalt sich im Blut erhält. R. E. Lg.

Mc Calla, Th. M., **Verhalten der Leguminosenbakterien (Rhizobium) in Beziehung zum austauschbaren Ca- und H-Ion des kolloiden Bodenanteils.** (Missouri agric. exp. Stat. Res. Bull. **256**, 1, 1937.)

Durch Behandlung mit $Ca(OH)_2$ usw. war Ton mit austauschbaren Ionen von Ca usw. beladen worden. Durch Mischungen solcher Tone und Zusatz von Zucker konnten Böden hergestellt werden, deren Bestandteile genau bekannt waren.

Das Fehlen von Ca macht sich viel stärker bemerkbar als das von Mg, K und H. Bei Ca-Mangel vermögen diese Bodenbakterien nicht mehr die Leguminosen zur Knöllchenbildung anzuregen. R. E. Lg.

Hurst, H., **Permeabilität der Oberhaut von Insekten.** (Nature [London] **143**, 463, 1940.)

Die Insektenhaut besteht aus einer Schicht aus Chitin und Protein, über welcher eine dünne Lipoidhaut liegt. Die letztere ist für polare Flüssigkeiten wie Alkohol oder Essigsäure undurchlässig, wird aber durchlässig, wenn apolare Flüssigkeiten wie Paraffin gleichzeitig anwesend sind. Da die Chitinschicht für beide Flüssigkeiten durchlässig ist, dringt der an sich unwirksame Alkohol nach Zugabe von Paraffin in das Insekt ein. R. E. Lg.

Günther, P., und L. Holzapfel-Berlin, Phys.-chem. Inst. d. Univ., **Die Zersetzung von Wasserdampf durch Röntgenstrahlen.** (Z. physik. Chem. Abt. B **42**, 346, 1939.)

Günther, P., und L. Holzapfel, **Die Röntgenempfindlichkeit von flüssigem Wasser und Eis.** (Z. physik. Chem. Abt. B **44**, 374, 1939.)

I. Die bei der Deutung der Wirkung der Röntgenstrahlen auf Lebendes wichtige Frage, war trotz vieler Arbeiten darüber noch nicht eindeutig entschieden. Die Versuche wurden mit Wasserdampf bei Abwesenheit von O_2 durchgeführt. Jedoch war Argon zugefügt, um die Absorption der Röntgenstrahlen zu erhöhen. Tatsächlich konnte H_2-Entwicklung festgestellt werden. Zuerst scheint die Ausbeute geringer zu sein. Das ist zurückzuführen auf eine Adsorption des Gases an der Gefäßwand.

II. Auch im flüssigen Wasser erfolgt die H_2-Entwicklung, nicht aber in Eis.

[Über den Einfluß organischer Stoffe auf die Reaktion $2\,H_2O \rightarrow H_2O_2 + 2\,H$ durch Licht berichtete K. Yamafuji und Mitarbeiter Biochem. Z. **300**, 414; **301**, 404; **303**, 260, 1939.] R. E. Lg.

Tazima, M.-Kumamoto, Inst. of Physiol., **Einfluß der Dialyse von Blutplasma auf das Gewebewachstum in vitro.** (Tohoku J. exp. Med. **38**, 1, 1940.)

Versuche mit dialysiertem Plasma im Anschluß an K. Iwasaki (1936) und T. Kimura (1938). Die Dialyse wurde mit Kollodiummembranen gegen Tyrodelösung vorgenommen, so daß der natürliche Salzgehalt erhalten blieb. Obgleich diffusible Wachstumsförderer verschwunden waren, konnte nach Mischung mit Embryonalextrakt ein langes Wachstum von Epithelgewebe erreicht werden. R. E. Lg.

Tazima, M., **Einfluß der Dialyse von Extrakt aus Embryonalgewebe auf das Wachstum von Geweben in vitro.** (Tohoku J. exp. Med. **38**, 8, 1940.)

Bei der Dialyse gegenüber Wasser, welche A. Carrel (1926) vorgenommen hatte, verlor die Flüssigkeit nicht nur Wachstumsförderer und Aminosäuren, sondern durch den Salzverlust wurde die Löslichkeit der Proteine zu sehr beeinflußt. — Nach der Dialyse durch Kollodiummembran gegen Tyrodelösung ist Dauerzüchtung von Gewebe nicht möglich. Im Dialysat befindet sich ein Stoff, der die Zellatmung in vitro fördert. Aber es ist fraglich, ob er mit dem wachstumsfördernden wesensgleich ist. Nach Carrel sollen die Aminosäuren vom wachsenden Gewebe nicht ausgenutzt werden. Aber Tazima vermutet, daß im Dialysat Stoffe vorhanden sind, welche synthetische Vorgänge in den Zellen fördern. Die Suche nach dem dialysablen Hauptkörper ist noch nicht abgeschlossen. R. E. Lg.

Twada, K.-Sendai, Med. Klin., **Experimentelle Studien über die Veränderungen des Eiweißes, Kohlehydrates und Blutgases im konservierten Blut. I, II.** (Tohoku J. exp. Med. **38**, 242 u. 262, 1940.)

I. Defibriniertes Blut wurde 10 Tage im Eisschrank aufbewahrt. Bei normalem Blut änderten sich die Serumeiweißkonzentration und k. o. D. nicht. Bei alkalotischem nahm nur der k. o. D. ein wenig ab, bei azidotischem Blut nahm beides stärker ab.

II. Beides erfährt nach Leberschädigungen bei Kaninchen mittelmäßige, bei Nierenschädigungen stärkere Senkungen. Im Verein damit sinkt auch der Druck pro Proz. ab. Das wird dadurch gedeutet, daß Eiweiß aus dem Serum in die Blutzellen dringt. Im Serum soll ein Teil des Albumins in Globulin übergehen. Das Gröberdisperse nimmt also zu. Am deutlichsten zeigt sich das nach Nephrektomie, Uranvergiftung und Ureterunterbindung. R. E. Lg.

Ellis, L. B., und J. M. Faulkner-Boston, **Zirkulationswirkungen intravenöser Injektionen von 50proz. Dextrose- oder Sukroselösungen bei Patienten mit Herzkrankheiten.** (Amer. Heart J. **17**, 542, 1939.)

Die osmotische Wirkung von 100 ccm dieser Lösungen bedingten bei Gesunden und Herzkranken schon nach einer Minute einen Anstieg des Plasmavolumens (bestimmt nach dem Hämatokritverfahren) um 400 ccm. Nach einer Stunde war aber wieder der Anfangswert erreicht. R. E. Lg.

Delbrück, M.-Pasadena, Kerckhoff-Labor., **Adsorption von Bakteriophagen unter verschiedenen physiologischen Bedingungen des Wirtes.** (J. gen. Physiol. **23**, 631, 1940.)

Bei einer gegebenen Anzahl von Bakterien werden um so mehr Phagen von ihnen adsorbiert, je größer die Oberfläche der Einzelbakterien ist.

Bei beweglichen Bakterien, z. B. B. coli, ist die Adsorption um so größer, je rascher die Bewegung der Bakterien ist.

Unter günstigen Bedingungen, die hiermit zusammenhängen, kann die Adsorption bis zu 60mal größer sein als unter ungünstigen Bedingungen.

R. E. Lg.

Delbrück, M., **Das Wachstum der Bakteriophagen und die Lyse des Wirts.** (J. gen. Physiol. **23**, 643, 1940.)

Zwei Arten von Lyse sind zu unterscheiden: Wird ein Bakterium (Coli) von einer einzelnen Phage befallen, und wenn diese sich bis zu einem bestimmten Grad vervielfältigt hat, so entleert sich der Inhalt der Zelle in die Außenflüssigkeit, ohne daß die Zellwand verformt wird. Werden zugleich mehrere Phagen adsorbiert, so erfolgt Dehnung und Zerstörung der Zellwand. Neubildung von Phagen tritt dann nicht ein.

R. E. Lg.

Stout, P. R., und D. R. Hoaglund-Berkeley, Lab. Plant Nutrition, **Aufwärts- und Seitwärtsbewegung von Salzen in gewissen Pflanzen, angezeigt durch radioaktive Isotope des Kaliums, Natriums und Phosphors, die durch die Wurzeln aufgenommen wurden.** (Amer. J. Bot. **26**, 320, 1939.)

Bei Weiden und Geranien zeigt die Rinde kaum Radioaktivität, wohl aber das Holz. Die Elemente gelangen vom Holz durch Seitwärtswanderung in die Rinde. Es scheint sich damit zu bestätigen, daß das Xylem der Weg der raschen Aufwärtswanderung der wachsenden und transpirierenden Pflanzen ist.

Aufschlüsse über die Speicherung in den Zellen und den Mechanismus der Wasserwanderungen wurden aus den Versuchen nicht erzielt. R. E. Lg.

Kausche, G. A.-Berlin, **Ergebnisse und Probleme der experimentellen Virusforschung bei Pflanzen. (Mit übermikroskopischen Aufnahmen.)** (Ber. Dtsch. bot. Ges. **58**, 200, 1940.)

Für die Molekeln der Virusproteine, die sich chemisch bis auf den Nukleinsäureanteil nicht von niedermolekularen andern Eiweißen unterscheiden, wird ein Bericht über im Gange befindliche physikochemische Untersuchungen unter Hervorhebung des Anteils übermikroskopischer Forschungen gegeben. Außer Bestimmungen von Form und Teilchengröße im molekularen Bereich des Virusproteins werden Ergebnisse über die lineare Verkettung und laterale Aggregation der Molekeln im Zusammenhange mit reaktionskinetischen Vorgängen in der Zelle und über die Analogie der Eingriffe am Virusprotein mit entsprechenden Vorgängen an eigenschaftsbedingenden Genen mitgeteilt. Einfache nephelometrische Bestimmungen zeigen nach Bestrahlungen eine vom ursprünglichen Virus abweichende Hydratation und Löslichkeit der Strahlenmutanten, also wohl eine Veränderung ihrer chemischen Konstitution an. In den gegenüber Versuchen von Frampton und Neurath verbesserten Viskositätsmessungen haben sich verschiedene Strahlenmutanten als höher polymerisierte Formen (vorwiegend trimerisierte Molekeln) erwiesen; ergänzende Messungen der Sedimentationskonstanten beweisen, daß die durch die Strahlung zugeführte Energie nicht eine radikale Spaltung der großen Virusmolekeln bewirkt hat. Wahrscheinlich liegt der Angriffspunkt der Strahlung im Nukleinsäureanteil des Molekels. Im Elektrophoreseversuch nach Tiselius ergibt sich bei den Strahlenmutanten ebenso wie bei biologisch abgeschwächt aktiven Formen eine geringere Wanderungsgeschwindigkeit; chemisch ist damit ein geringerer Phosphorsäuregehalt verbunden. So scheint der Versuch gelungen zu sein, in Molekeln des Tabakmosaikvirusproteins durch Röntgen- oder γ-Strahlen Mutationen auszulösen, die physiko-chemisch und biologisch parallel nachweisbar sind; weitere Versuche müssen zeigen, ob intermolekulare Erscheinungen an den Vorgängen beteiligt sind. Schwierigkeiten ergeben sich aus der Empfindlichkeit des Virusproteins gegen Oxydationswirkungen und aus der manchmal gefundenen Neigung zur Bildung spontaner Varianten. Nach dem heutigen Forschungsstande bestehen zwischen Molekeln des Virus und des Gens in Wirkungsweise und -bedingungen gewisse Ähnlichkeiten, die eine Verwendung der Virusmolekeln als Modelle für die Wirksamkeit von Genen oder andern Wirkstoffen gestatten. —r.

Murakami, R.-Utonomiya, Japan, Agric. Coll., **Der Einfluß des monochromatischen Lichtes auf die Wirkung von Enzymen. XII—XXXIII.** (Bull. agric. chem. Soc. Japan **15**, 45, 79, 80, 141, 152, 160, 1939; **16**, 15, 1940.)

Die Enzyme der Hefe: Saccharose, Amylase, Proteinase, Lipase werden in ihrer Wirkung durch sichtbares Licht gefördert; Proteinase und Lipase auch durch UV. Letzteres wirkt hemmend bei Saccharase und Amylase. Mischung des Sichtbaren und UV wirkt bei Saccharase erst fördernd, dann hemmend, bei den anderen nur fördernd. R. E. Lg.

Florstadt, H., und R. Pohlmann-Berlin, Univ.-Hautklin., **Über die perkutane Applikation von Medikamenten durch Ultraschall.** (Z. ges. exp. Med. **107**, 212, 1940.)

Frenzel und Hinsberg hatten 1935 zwar Histamin und Farbstoff durch Ultraschall leichter in die Haut einführen können, jedoch wegen Schmerzbildung an der Grenze Weichgewebe—Knochen davon abgeraten. Durch Verwendung anderer Frequenzen wird letzteres hier vermieden. Die Permeabilität der Haut für Histamin und einige andere Stoffe wird durch Ultraschall so, wie bei Abwesenheit von Ultraschall erst nach Verletzung der Epidermisschicht.

R. E. Lg.

Kumamoto, K.-Chiba, Med.-chem. Inst., **Über die synthetische Wirkung des Pepsins.** (J. Biochemistry **28**, 95, 1938.)

Die erste Synthese eines Peptids durch ein Enzym hatte Danilewski (1886) beim Plastein dadurch herbeigeführt, daß er durch Pepsin bei salzsaurer Reaktion hydrolysiertes Eiweiß mit Alkali neutralisierte und die Lösung konzentrierte. — Um die Bildung von viel NaCl zu verhindern, wird hier mit H_2SO_4 gearbeitet und diese nachher durch Barytwasser beseitigt. Das Optimum für die Synthese wird bei p_H 4 und 37° C gefunden. KCl, K_2SO_4, KH_2PO_4 und $CaCl_2$ haben nur geringen Einfluß auf die Synthese, solange sie nicht in konzentrierter Form angewandt werden. R. E. Lg.

Brenner, H.-Halle a. d. S., Geol.-paläont. Inst., **Paläophysiologische Untersuchungen an der fossilen Muskulatur aus der eozänen Braunkohle des Geiseltales bei Halle-Saale.** (Nova Acta Leopoldina, N. F. **7**, Nr. 47, 1939.)

Teilweise ist gebänderte Muskulatur bei Fischen, Eidechsen, Fledermäusen usw. erhalten. Die Querstreifung ist bei diesen fossilen Formen in gleicher Weise wie bei den rezenten um so enger, je rascher der Muskel zu reagieren hat. Dadurch wird die Abdiffusion der in den anisotropen Schichten gebildeten Milchsäure (Ermüdungsstoff) und die Wiederaufnahme von Glykogen (Betriebsstoff) erleichtert. R.E.Lg.

Brock, N., H. Druckrey und H. Herken-Berlin, Pharmakol. Inst., **Untersuchungen über Glykolyse.** (Biochem. Z. **300**, 1, 1938.)

Bei Versuchen in der Warburg-Apparatur ist der Grundumsatz von Speicheldrüsenschnitten fast doppelt so hoch, wenn die Ringer-Lösung frei von Glykose ist. Die Verminderung des Umsatzes auf die Hälfte durch Glykosezusatz läßt sich nicht chemisch deuten. J. Runnström (ebenda **298**, 340, 1938) hatte an anderem Material festgestellt, daß Zucker die Durchlässigkeit der Zellmembran herabsetzt, dichtend wirkt, während Zuckermangel die Permeabilität vermindert. Dadurch werden die älteren Beobachtungen gedeutet, daß Rohrzuckerzusatz die Erythrozyten vor Auflösung durch verschiedene Alkaloide schützt und daß das Eindringen von Vitalfarbstoffen in sie gehemmt wird.

Die den Stoffwechsel beschleunigende Wirkung des Zuckermangels muß natürlich dann — wegen Substratmangels — zurückgehen und der Stoffwechsel schließlich ganz aufhören, wenn die letzten Zuckerreserven erschöpft sind. R. E. Lg.

Alexander, J.-New York, **Katalysatoren, Modifikatoren und die Spezifität von Lebensvorgängen.** (Biodynamica **2**, Nr. 54, 1, 1939.)

Die Katalyse soll auf Wirkungen hochspezifischer Restelektronenkraftfelder auf Teilchen beruhen, die in diese eintreten und so zu Vereinigungen oder Trennungen führen. Die Spezifität eines Katalysators wird durch Störungen seiner spezifischen Elektronenoberfläche durch Festsetzen von Modifikatoren verändert. Alle wesentlichen Lebensbedingungen sind katalytisch; sekundäre Zellanteile („Verunreinigungen") können kolloidschützend oder selbst als Kolloide wirksam sein und bei Diffusionen, Filtrationen u. a. Struktur und Funktion bestimmend beeinflussen. In den Vorstellungen der Entwicklung einer sich differenzierenden Zygote durch Zusammenwirken von Katalysatoren und Modifikatoren sind letztere in der Zygote vorhanden und dienen als Schablone für die eigene Wiederbildung. Abnorme Strukturen und Funktionen sind die Folge abnormer Modifikatoren (Beispiel des Methylcholanthren für krebsiges Wachstum). Weitere Darlegungen genetischer Fragen sind anregend, werden aber hinsichtlich der angenommenen Möglichkeit der Vererbung erworbener Merkmale von der Genetik abgelehnt. —r.

Gehenio, P. M., und B. J. Luyet-St. Louis, **Eine Untersuchung des Absterbemechanismus durch Kälte am Plasmodium von Myxomyceten.** (Biodynamica **2**, Nr. 55, 1, 1939.)

Dem Absterben ohne Eisbildung geht eine „Gelbildung" des protoplasmatischen Sols voraus; wahrscheinlich handelt es sich beim Absterben um die synäretische Zerstörung des so gebildeten „Gels". —r.

Gause, G. F.-Moskau, **Ursprung und Erhaltung der optischen Aktivität in der lebenden Masse.** (Biodynamica **2**, Nr. 56, 1, 1939.)

Daß optische Aktivität bei asymmetrischer Synthese nach Erreichen des Maximums wieder abnimmt und das Enzym die Gleichgewichtskonstante der Reaktion nicht beeinflußt, bildet die Grundlage der Untersuchungen W. Kuhn's, nach dem die Trennung zweier optischer Isomere einen Arbeitsaufwand erfordert, die Razematbildung Energie freimacht und der optisch aktive Zustand ein Gleichgewicht bildet. Optische Reinheit wird manchmal durch stereoautonome Stoffe bedingt. Das Ungleichgewicht zur Erhaltung optischer Reinheit ergibt sich aus mehreren Regulationen, so verschiedener Geschwindigkeiten der Bildung der Isomeren, Unterbrechung der Reaktionsfolge vor Verschwinden der optischen Aktivität (W. Langenbeck und G. Triem) und schnellere Desaminierung und Abtrennung der unnatürlichen Isomere (H. Krebs). Die Bedeutung der optischen Reinheit für das Protoplasma soll eine „Stabilisierung des inneren Milieus" sein. Zur Entstehung optischer Asymmetrie werden verschiedene Ansichten erörtert. —r.

Höfler, K.-Wien, **Aus der Protoplasmatik der Diatomeen.** (Ber. Dtsch. bot. Ges. **58**, 97, 1940.)

Die Protoplasmatik ist an diesen Objekten durch Entdeckung der fixen Plasmolyseorte (B. v. Cholnoky. Fr. Weber) und der Rohrzuckerdurchlässigkeit (G. Marklund, J. E. Endo) in Fluß gekommen. Das Protoplasma der Diatomeen ist nach den angeführten Versuchen durch eine ungewöhnlich hohe Zuckerpermeabilität ausgezeichnet, die wohl deshalb solange übersehen wurde, weil im Zustande starker Plasmolyse verharrende Zellen eine Hemmung der Zuckerpermeabilität erfahren. (Aus der hohen Zuckerpermeabilität wird die Speicherung von Fetten statt Zucker zur Notwendigkeit.) Auch die NaCl-Permeabilität ist bei Anomoeoneis erhöht; ferner ist hier an Pflanzenzellen die $CaCl_2$-Permeation plasmometrisch faßbar und mit der anderer Salze und Nichtleiter vergleichbar. Weitere Befunde betreffen die Salzresistenz der Objekte und ihre Bewegung (auch bei den Plasmolyseversuchen). —r.

Schmidt, W. J.-Gießen, **Polarisationsoptische Erforschung des submikroskopischen Baues tierischer Zellen und Gewebe.** (Verh. Dtsch. Zool. Ges. **1939**, 303.)

Das Referat berichtet nicht nur über mehr als 100 eigene Untersuchungen und Zusammenfassungen des Verf., sondern bietet auch über den heutigen Stand der submikroskopischen Methoden eine vorzügliche und in der Wahl der veranschaulichenden Ergebnisse überaus nützliche Übersicht der leptonischen Zellforschung. Die hier maßgebenden Strukturen sind von molekularer Größenordnung und bedingt durch die gleichen Kräfte, die eine solche auch an leblosen Materialien herbeiführen. In zwei Abschnitten behandelt werden Gestalt, Größe und Anordnungs- und Bindungsmöglichkeiten der Molekeln der zellulären Baustoffe, während das dritte an Beispielen die polarisationsoptische Erforschung der leptonischen Struktur untersucht; an manchen Stellen dienen röntgenographische und elektronenmikroskopische Befunde der Bestätigung, Ergänzung und Vertiefung der Ergebnisse. Erörtert werden die Teilchenausrichtung in Flüssigkeiten, die Herstellung von Fäden, Folien und Filmen, das Ausstreichen schmierbarer Stoffe, das Aufschmelzen orientierter Lamellen

und die Herstellung von Myelinfiguren, aber auch die Art, wie aus Eigen- und Formdoppelbrechung die Gesamtdoppelbrechung resultiert. Die Verfahren zur Untersuchung der Doppelbrechung (Imbibition, Quellung oder Druck, Wachstum oder teilweises Lösen) und die Beziehungen mechanischer, thermischer und chemischer Beeinflussung der Leptonik zur Doppelbrechung werden in zahlreichen Beispielen behandelt, die zugleich vielfach die heute umstrittenen leptonischen Deutungen erkennen lassen und dadurch für neue Untersuchungen eine Quelle reicher Anregungen bilden. —r.

Sauter, E., und W. Schwartz-Karlsruhe, **Untersuchungen über die Wirkung ultrakurzer Wellen auf die lebende Bakterienzelle.** (Arch. Mikrobiol. **10**, 189, 1939.)

Nach 7stündiger Behandlung des von Fleisch isolierten Micrococcus candicans Fl. mit Wellenlängen von 4,2 bis 8,7 m ist unter bestimmten Bedingungen die Abtötung der Bakterien möglich, so daß sich Ultrakurzwellen zur Lebensmittelfrischhaltung verwenden lassen. —r.

Jakobi, K., und W. Schwartz-Karlsruhe, **Untersuchungen über den Einfluß von Kolloiden auf die Zitronensäuregärung durch Aspergillus niger.** (Arch. Mikrobiol. **10**, 226, 1939.)

Versuche mit Agar, Methylzellulose, Eialbumin, Schwefel-, Goldsolen, Wasserglas und Türkischrotölen in geringen Mengen zeigen, daß der fördernde Einfluß der Gelatine auf die Aspergillusgärung durch andere Kolloide ersetzt werden kann. —r.

Houska, H.-Wien, **Zur protoplasmatischen Anatomie der Küchenzwiebel.** (Österr. Bot. Z. **88**, 161, 1939.)

Die osmotischen Werte der Zellen äußerer (älterer) Schuppenblätter der ruhenden Zwiebel (rote Abart) nehmen von der Basis gegen die Spitze der Schuppe ab, jene der Zellen innerer Schuppenblätter zeigen diesen Unterschied ebenso wie solche von dem in feuchtem Sand getriebenen Zwiebeln nicht [im letzteren Falle wegen starken Verbrauches gespeicherten Zuckers]. Das Verhältnis der Permeabilität für Glyzerin, Harnstoff und Methylharnstoff wird bei den äußeren Schuppen 1:2:4, für die inneren zu 1:1:2 (außerdem Unterschiede der Zellen von Basis und Spitze der Schuppen) gefunden. Die Permeabilität für Traubenzucker ist bei Zellen ruhender Zwiebeln nahezu 0, bei solchen getriebener bedeutend höher. —r.

Brewig, A.-Köln, **Auslösung leichter Wasserdurchlässigkeit an Wurzeln von Vicia faba.** (Planta **29**, 341, 1939.)

Aus den verschiedenartigen Versuchen wird geschlossen, daß mit dem Auftreten eines Druckunterschiedes zwischen Spitze und Basis in den Leitungsbahnen durch die Verdunstung u. a. Vorgänge die Durchlässigkeit der Wurzelrinde oder ihrer Endodermis für Wasser erhöht wird. —r.

Kaiserlehner, Elis.-Wien, **Über Kappenplasmolyse und Entmischungsvorgänge. Zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der Salznekrose des Cytoplasmas.** (Protoplasma **33**, 579, 1940.)

Bei der Reversibilität der durch Kappenbildung sich äußernden Plasmaquellung werden drei Stufen unterschieden, je nachdem nach Ca-Entquellung aktive Verlagerungen noch möglich sind, eine teilweise Entquellung ohne sichtbare Verlagerungen nachweisbar ist oder die Entquellung ausbleibt. Die der Quellung mit KNO_3 folgenden „frühen" Entmischungen sind reversibel. Zentrifugierversuche zeigen die ungleiche Schwere der einzelnen Entmischungsprodukte. Von den irreversiblen „späten" Entmischungen ist vor allem die Sonderung der „Kappe" in einen koagulierten und einen dem Tonoplasten anliegenden körnigen Anteil (Bildung der Lederer'schen „Tonoplastenscheide"; s. Kolloid-Z. **71**, 348) zu erwähnen. Das sich beim Entquellen der mit KNO_3 vorbehandelten Zellen häufig bildende Niederschlagshäutchen ist völlig permeabel und tritt auch ohne Kappenbildung auf. —r.

Schmidt, W. J.-Gießen, Zool. Inst., **Der molekulare Bau der Zelle.** (Nova Acta Leopold. N. F. **7**, Nr. 45, 1939.)

Die geschichtliche Einleitung enthüllt einige Seltsamkeiten: Protoplasmaströmung (B. Conti 1774, R. Ch. Treviranus 1811) sowie Teilung von (Algen-) Zellen durch Scheidewandbildung (Dumortier 1832) lange vor der Zelltheorie von Schleiden (1838) und Schwann (1839). Also Dynamik vor dem rein Gestaltlichen. —

Über Aufbau der Sehzellen und der Markscheide des Nerven aus aufeinanderfolgenden einmolekularen Lagen von Proteinen und Lipoiden hatte Schmidt in dieser Zeitschrift (**85**, 137, 1938) berichtet. Eine gewisse Ähnlichkeit hat das von Schmidt gebrachte Schema des Protoplasmas: Lange Proteinfäden (die nach Frey-Wyssling teilweise zusammenhängen und dadurch Elastizität des Systems schaffen) liegen etwas wirr in der Hauptmenge des Wassers. Darin schweben Fetttröpfchen, die nur an der Grenzfläche geordnet sind. Bei den Lipoidtröpfchen geht die radiäre Ordnung durch das ganze Tröpfchen hindurch. (Dadurch Erkennbarkeit im polarisierten Licht.) Verhältnismäßig geringe Wassermengen trennen die einzelnen Doppellagen von Proteinmolekülen. Bei den Wasservakuolen überwiegt eigentlich nur der Wassergehalt. Auch in deren Lipoiddoppelhülle stehen die Lipoidmoleküle in der Hauptsache senkrecht auf den Proteinfäden im Dispersionsmittel dieser Öl-in-Wasser-Emulsion. [Letzterer Ausdruck scheint verwendbar zu sein, obgleich sich Schmidt gegen „Emulsionsstruktur nach Art von Bütschli's Ölseifenschaum" wehrt.]

Eine geordnete Nebeneinanderlagerung von Protein- und Nukleidketten bringt das Schema der Chromosome. Die Phosphorsäure der letzteren vermittelt den Anschluß an basische Seitenglieder der Proteinmoleküle. Wahrscheinlich sind die Nukleine nur Hilfsmittel bei der Teilung der Chromosome; vielleicht dadurch, daß sie die Proteinketten zur maximalen Streckung bringen und durch die Parallelrichtung die Teilung erleichtern. Für letztere ist auch das bedeutsam, was W. J. Schmidt als reversible Fibrillenbildung im Plasma bezeichnet: Wahrscheinlich sind die Zentriolen Keimzentren für die Bildung der Pol- und Spindelfasern. Wie allen gestreckten Proteinfasern die Fähigkeit zur Kontraktion zukommt, so auch den Spindelfasern, welche dadurch die Bewegung der Chromosome gegen die Pole der Kernspindel bewirken.

Auch zur Deutung der Vermehrung der Gensubstanz gibt Schmidt Anregungen. Er fußt auf dem Satz von Frey-Wyssling: „Spezifisch Geformtes kann nur durch Vermittlung von entsprechend Geformtem entstehen." Das Protoplasma muß bei der Bevorzugung der Bildung der l-Form der Amino-

säuren Dissymmetrie besitzen (Gause). Es muß für den Aufbau der bestimmten enantiotropen Verbindung ein adäquater Formbildner in ihm vorhanden sein. Für das Wachstum artspezifischer Proteine in den Chromosomen kämen entweder in Betracht adäquat aufbauende Proteinasen oder Autokatalyse, d. h. linear geregelte Kondensation.

[Abbildung 9 könnte zu der Vorstellung verlocken, daß die Polynukleine als Matrizen für die Synthese der Proteine aus den Aminosäuren wirken könnten. Aber dieser Gedanke muß fallen gelassen werden, solange man den Sitz der Gene in die nukleinfreien Teile der Chromosome verlegt und solange man annimmt, daß auch im unisolierten Zustand in allen Kernen nur die eine α-Thymonukleinsäure vorkommt. Ref.] R. E. Lg.

Niessing, K., **Kontraktionsvorgänge am Netz und Mesenterium unter besonderer Berücksichtigung des Verhaltens der Zellkerne.** (Verh. anat. Ges. **1938**, 106.)

Versuche am Meerschweinchen. Die plasmatischen Kontraktionen, welche Adrenalin und Ergotamintartrat hervorrufen, sind begleitet von einer Schrumpfung der Kerne, die wohl auf Wasseraustritt zurückzuführen ist. Azetylcholin, Histamin und Atropin wirken auf Plasma und Kern im Sinne einer Quellung. R. E. Lg.

Klinke, J.-Oppau, I. G., **Die Anwendung von Gefriertemperaturen in der experimentellen Geschwulstforschung.** (Z. Krebsforschg **48**, 400, 1939.)

Auf Grund seiner zahlreichen Versuche über transplantable Säugetiertumoren, welche eine Temperatur von — 196° C überstanden haben, lehnt Klinke die Agens- oder Virus-Theorie ab. Es sind lebende Zellen dafür erforderlich. Schädigungen durch den Frost sind anzunehmen. Sind diese nicht zu weitgehend, so können die Zellen sich nach einer gewissen Zeit erholen. R. E. Lg.

Klinke, J.-Oppau, I. G., **Die Stellung des Sanarelli-Myxoms in einer neuen Vorstellung der Ätiologie der Tumoren.** (Klin. Wschr. **19**, 132, 1940.)

Auch bei diesem Myxom fand F. Kögel eine Anreicherung an d-Glutaminsäure. Bei diesem Myxom liegen jedoch keine spezifischen zelligen Geschwulstelemente mit infiltrierbaren Eigenschaften vor. Danach kann das Vorkommen von d-konfigurierten kaum eine geschwulstspezifische Bedeutung haben. Vielleicht ist es der Ausdruck besonderer örtlicher bzw. allgemeiner zell- oder gewebspathologischer Vorgänge. R. E. Lg.

Claude, A., New York, Rockefeller Inst., **Granuläre Bestandteile von normalen und Tumorzellen.** (Science [New York] [NS] **91**, 77, 1940.)

Durch fraktionierte Ultrazentrifugierung wurden daraus Granula gewonnen, die aus einem Lipoid und einem Ribonukleoprotein bestehen. Sie werden als Mitochondrien angesprochen. R. E. Lg.

Frey-Wyssling, A.-Zürich, **Der Feinbau der Zellwände.** (Naturwiss. **28**, 385, 1940.)

Die in dieser Zeitschrift (**85**, 148, 1938) vorgetragenen Anschauungen über den Zusammenhang der (in individualisierter Form nicht präexistierenden) Mizellen durch Haftpunkte in den Pflanzenzellwänden werden weiter entwickelt, die Lockerstellen noch stärker betont und gekennzeichnet. Waren damals die „Intermizellarsubstanzen" (Lignin, Mineralbestandteile usw.) noch gleichwertige Partner der Zellulose, so scheinen sie neuerdings mehr in den Hintergrund gedrückt zu werden. Sie füllen die ungeordneten Lockerstellen aus, und es wird erklärt, sie brauchten bei der Deutung der Quellungen kaum beachtet zu werden. Obgleich die Lockerstellen hiernach großenteils mit Lignin usw. erfüllt sein müssen, wird doch auf diese Lockerstellen verwiesen, wenn kolloide Farbstoffe z. B. in eine Baumwollfaser eindringen.

Die ungestörten Gitterstellen können als Mizellen Nägeli's angesprochen werden. Aber sie sind alle kontinuierlich miteinander verbunden. Damit werden die neueren Backsteintheorien (Dermatosomen) von Wergin, Farr usw. abgelehnt. Letztere übersehen es auch, daß Nägeli eine anisodiametrische (längliche) Form der Mizellen voraussetzte, um das optische Verhalten deuten zu können.

Wiederholt wird vor Verallgemeinerungen gewarnt. Aus technischen Gründen hat man sich hauptsächlich mit den faserigen Elementen beschäftigt. Es ist aber zu beachten, daß alle Pflanzenzellwände umkleidet sind von der vom meristematischen Flächenwachstum herrührenden Primärwand, die wesentlich andere Eigenschaften besitzt als die für die Zellulose-, Papier- und Textilindustrie so wichtigen Sekundärwände. Hier gibt es ausgesprochene Maschen. Das große Rätsel des Streckenwachstums der Primärwand (Intussuszeption) wird zu deuten versucht durch zeitliches Lösen von Haftstellen. — Da auch diesmal wiederholt Vergleiche mit den einfacheren synthetischen Gebilden von Staudinger herangezogen werden, sei die Bemerkung aus der Einleitung erwähnt, daß die natürlichen Fasern hochspezialisierte Zellen sind.

Verallgemeinerung wird auch verboten in bezug auf die durch appositionelles Wachstum entstehende Schichtung der Sekundärwand. Denn Anderson und Kerr (Ind. Chem. **30**, 48, 1939) haben diese auf äußeren Rhythmus zurückgeführt. Die Schichtung blieb aus, wenn die Baumwollfaser bei gleichbleibender Belichtung und Temperatur entstand. Bei dieser Gelegenheit möge die Frage gestellt werden, ob nicht Fig. 4 als ein Färbungsarteffekt gedeutet werden könne: Als rhythmische Fällung bei der Reduktion des $AgNO_3$, ähnlich wie bei den Frommann'schen Schichten des peripheren Nerven. Frey-Wyssling glaubt an einen Rhythmus von präformierten Lockerstellen, die das $AgNO_3$ beim Abspülen rascher abgaben. — Bei der angeblichen Fibrillierung der Sekundärlamelle glaubt er selbst an ein Artefakt: Sie komme erst durch die Quellung zustande. R. E. Lg.

VII. Technische Kolloidforschung.

a) Filtrieren, Entstauben usw.

Cauer, H.-Berlin, **Öl- und ölartige Bestandteile der Luft.** (Angew. Chem. **53**, 171, 1940.)

Öldämpfe und ähnliche Körper enthalten Schwebstoffteile der Größenordnung $r = 10^{-4}$ bis 10^{-6} cm (Nebelkerne), die nur eine verhältnismäßig geringe Beweglichkeit besitzen, z. B. solche von $r = 10^{-5}$ cm eine Beweglichkeit von $2 \cdot 10^{-3}$ cm/sec, und die daher bis in die Alveolen der Lunge einzudringen vermögen. Dies macht es wünschenswert, den Ölgehalt der Luft auf einfache Art zu bestimmen. Dazu dient die vom Verf. in der Z. analyt. Chem. **103**, 166 (1935) beschriebene Absorptionsapparatur mit Glasfilter-Gasverteilern kleiner Porenweite (G 4) in Verbindung mit einer Mega-Pharmapumpe (Pfeiffer, Wetzlar) und Elektromotor. Je nach Ölgehalt werden 3 bis 20 cbm

Luft bei 1 cbm/Stde. Geschwindigkeit durchgesaugt. Obgleich die mittlere Porenweite der betr. Filter etwa $5 \cdot 10^{-4}$ cm beträgt, passieren nur 7 Proz. des Öles das Filter. Das Haften der überwiegenden Ölmenge an dem verhältnismäßig viel gröberen Filter beruht vor allem an derselben kleinen Beweglichkeit dieser Ölnebel, die sie für die Lunge gefährlich werden läßt. Wassertropfen gleicher Größe verhalten sich deshalb anders, weil sie verdunsten oder infolge geringerer Zähigkeit das Filter passieren. Das Öl selbst wird zur Prüfung mit Äther aus dem Filter ausgewaschen und dann untersucht. — Die so ermittelten Zahlen zeigen gewaltige Schwankungen, sowohl im Freien wie in geschlossenen Räumen. Auf den Fahrbahnen Berliner Straßen wurden Werte zwischen 0,086 und 3,2 mg/cbm gefunden, je nach den Verkehrsverhältnissen und den atmosphärischen Bedingungen; Wind und Regen drücken den Ölgehalt herab, Dunst bei ruhender Luft und hohem Feuchtigkeitsgehalt läßt ihn so stark ansteigen, daß bis zu 20 Proz. der Lungenfläche bedeckt werden können. In geschlossenen Räumen geben besonders Dieselmaschinen beträchtliche Öldampfmengen ab, die in den angeführten Beispielen sich zwischen 0,211 und 8,432 mg/cbm bewegen können. Vergleichsweise sei bemerkt: „Der Ölgeruch ist deutlich bei 0,5 mg/cbm; blauer Dunst und Reizung treten bei etwa 1,0 mg/cbm ein." Pr.

Hiedemann, E.-Köln, Physik. Inst., **Schallabsorption in feuchter und nebelhaltiger Luft.** (Verh. Dtsch. physik. Ges. **20**, 59, 1939.)

Die von H. O. Kneser berechnete Schallabsorption gilt nur für molekulardisperses Wasser, nicht für solches in Nebelform. Denn beim kolloiddispersen Wasser müssen die Reibungsverluste an den nicht oder nur unvollkommen schwingenden Nebelteilchen in Rechnung gesetzt werden. R. E. Lg.

Anonym, **Über neuere Untersuchungen zur Staublungen-Frage.** (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **73**, 4, 1940.)

Die Beseitigung der organischen Stoffe aus einer zu bearbeitenden Staublunge könnte SiO_2 usw. verändern. Die von J. H. Hellmers eingeführte Verdauung mit Pepsin, dann mit Trypsin, ist einwandfreier. Es wurde dabei auffallend viel kolloide SiO_2 gefunden.

Aus den Arbeiten von H. V. A. Briscoe geht hervor, daß der frisch entstandene Gesteinsstaub viel weniger hydratisiert ist als abgelagerter. Darauf mögen Unterschiede in Tierversuchen zurückgeführt werden. R. E. Lg.

Freitag, **Flugstaubbeseitigung bei Staubkohlen-Feuerungen durch Einbau von Elektrofiltern.** (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **73**, 153, 1940.)

Von einem Großkraftwerk, das täglich 1000 t Staubkohle verfeuerte, gingen täglich 40 t Flugstaub durch den Schornstein auf die Umgebung nieder. Durch Einbau eines Elektrofilters nach Cotrell konnte eine Entstaubung bis über 90 Proz. erzielt werden. Der gesammelte Flugstaub, der zu 50 Proz. aus Teilchen unter 20 μ besteht, wird in Luftmischung der Feuerung wieder zugeführt, wobei das Verbrennbare verschwindet und der Mineralanteil verschlackt. R. E. Lg.

Meyer, W., **Kann durch Kieselgur eine Staublungenerkrankung verursacht werden?** (Farben-Ztg. **45**, 309, 1940.)

Auf Grund einer Zusammenstellung des Schrifttums seit 1910 wird die Frage bejaht. Wegen ihrer großen Aufsaugefähigkeit findet Kieselgur in vielen Industrien große Verwendung. Beger hat 1934 vermutet, daß die große innere Oberfläche es besonders gefährlich mache. Dem hält aber jetzt W. Estler auf Grund von Arbeiten im Reichsgesundheitsamt entgegen, daß die geschlossenen Teilchen aus Quarzmehlwerken nicht harmloser sind. Die Gefährdung durch Kieselgur wird auch von Estler zugegeben. Aber man solle sie nicht zu hoch bemessen. R. E. Lg.

Gösele, K.-Stuttgart, **Lichtelektrisches Verfahren zur Bestimmung der Kornverteilung in Staubluft.** (Z. Ver. Dtsch. Ing. **84**, 138, 1940.)

Es wird auf diese Weise die Zeit gemessen, welche Staubteilchen brauchen, um in einem geschlossenen Raum eine bestimmte Strecke abzusinken. R. E. Lg.

Gärtner, H.-Münster i. W., Hyg. Inst., **Über Röntgen-Feinstrukturuntersuchungen an Staublungen.** (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **9**, 634, 1939.)

Bei der Verdauung der organischen Substanz durch Trypsin (nach Hicks 1937) ist die geringste Veränderung des Gesteinstaubs zu erwarten. Das Verfahren schied aber hier aus, da die Lungen fixiert waren. Der Abbau mit H_2O_2 (Sundius 1936) ist dem mit HNO_3 (Jones 1933) vorzuziehen. Obgleich bei der Veraschung Veränderungen des Gesteinstaubs zu erwarten sind, wurde auch dieses Verfahren angewandt. Der Vergleich muß dann mit Betriebsstaub erfolgen, der vorher geglüht war.

Es ist ein Verdienst von Gärtner, daß er auf mancherlei Unklarheiten aufmerksam macht, die nach den Arbeiten anderer Forscher und nach den eigenen blieben. So ist es noch nicht geklärt, weshalb zuweilen der Anteil an Serizit in der Lunge größer war als der des Quarzes, obgleich im Betriebsstaub das umgekehrte Verhältnis herrschte. Die Theorie von Jones, wonach Quarz in der Lunge in Serizit übergehen kann, ist nicht mehr zu halten. Gärtner zieht bei den Deutungsversuchen auch die verschiedenen Korngrößen in Betracht.

Für Qualitatives hat sich die Röntgen-Untersuchung bewährt. Mit dem Quantitativen hat Gärtner begonnen. R. E. Lg.

Goralewski, G.-Ruppertshain, Taunus, **Klinische und tierexperimentelle Studien zur Frage der Aluminium-Staublunge.** (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **9**, 676, 1939.)

Nach dem älteren Schrifttum ist es noch unentschieden, ob das Einatmen von Aluminiumstaub schädlich sei. Auf Grund von Versuchen mit einem Aluminium- und einem Kupferbronzepulver an Kaninchen glaubt der Verf. annehmen zu dürfen, daß diese Inhalation „Lungenveränderungen hervorruft, die besonders durch eine Bindegewebswucherung der Alveolarsepten charakterisiert sind und hierdurch eine Parallele zu den Veränderungen aufweisen, die sich durch Inhalation anderer Staubarten (Stahlschleifstaub, Porzellan) hervorrufen lassen". — Jedoch rät auch er zu weiterer Nachprüfung, da die Versuchsanordnung nicht ganz einwandfrei war.

Von seinen Beobachtungen an zwei Menschen sagt er: „Die Beweisführung, die Aluminiumstaubeinwirkung als Ursache der beiden beobachteten Krankheitsbilder heranzuziehen, ist außerordentlich schwer. Sie gelingt eher per exclusionem als in Form eines Indizienbeweises." Auch hier empfiehlt er, weiteres abzuwarten. R. E. Lg.

b) Metallurgie.

Swain, R. E., **Abfallprobleme in der Hüttenindustrie der Nichteisenmetalle.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1358, 1939.)

Neben der Verwertung von SO_2-Abgasen, die auf der Auflösung in aromatischen Aminen (Cima-Metallgesellschaft) oder der Reduktion zu Schwefel (I. C. I.-Bolidens Gruv) beruht, ist die Erfassung von As_2O_3 wichtig, die nach dem Cottrell-Verfahren fast 100proz. gelingt. Aus dem Hüttenstaub von Zinköfen werden Cd und daneben Tl gewonnen. Durch Einblasen von Dampf in Schlacke wird Schlackenwolle von 5 bis 20 μ hergestellt. Eine Abänderung des CuS-Flotationsverfahrens in Utah gestattet die Gewinnung von Mo_2S_3 in einer Menge von ca. 12 t/Tag. Pr.

Hodge, W. W.-Pittsburgh, Penna., **Abfallprobleme der Eisen- und Stahlindustrieen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1364, 1939.)

Die Schlacke wird nur teilweise verwertet, u. a. in der Zementindustrie und zur Herstellung von Schlackenwolle. Der Hüttenstaub wird in Gaswäschern niedergeschlagen, mit Koksstaub und Erz brikettiert und wieder verhüttet. Abfallaugen vom Pickeln (Oberflächenbehandlung des Eisens durch saure Beizen) stellen ein großes Problem dar, dessen sehr vielfältige Lösungsmöglichkeiten eingehend besprochen werden. Pr.

Mitsche, R., und A. Legat-Leoben, **Zur Frage der Keime in Stählen.** (Berg-Hüttenmänn. Mh. **87**, 210, 1939.)

Seit einem Jahrzehnt weiß man, daß für fast alle Umwandlungsvorgänge arteigene und artfremde Keime einen entscheidenden Einfluß haben, hauptsächlich bei der Erstarrung, aber auch im festen Zustand. Im letzteren wirken bei Stählen nicht nur nichtmetallische (artfremde), sondern auch Karbide und Nitride (arteigene Keime). Die bei Kohlenstoffstählen durch Al-Zusatz entstehenden Tonerdeteilchen wirken wahrscheinlich als Keime für die Perlitumwandlung. Damit wird die Unterkühlbarkeit und damit das Durchhärtungsvermögen vermindert. Weniger Wahrscheinlichkeit hat die Deutung von Mc Quaid, wonach sich durch Al-Zusatz gröbere Zementitteilchen bilden, die bei der normalen Härtung nicht ganz in Lösung gehen und so als arteigene Keime die Perlitumwandlung begünstigen.

Bei der Mc Quain-Ehn-Probe werden grobkörnige Stähle als stark durchhärtend, feinkörnige als weniger durchhärtend angesehen. Dagegen werden hier verschiedene Einwände angeführt. Die Temperatur bei dieser Probe ist zu niedrig. Außerdem werden die Verwicklungen nicht berücksichtigt, die bei wiederholten Erhitzungen in dem Austenitgebiet auftreten. Keime können dabei koagulieren oder sonstwie unwirksam werden.

Da im wesentlichen die Eigenschaften der Stähle beeinflußt werden durch Sekundärgefüge, Förderung oder Hemmung der Perlitumwandlung, Auftreten von Zwischengefügen bzw. Martensit, so kann die Beurteilung der Austenitkorngröße allein nicht maßgebend sein. Es ist vielmehr zu unterscheiden: 1. Keime, die das Austenit-Wachstum beeinflussen, nicht aber den Perlit, 2. Keime für die Ar_3- und Perlitumwandlung, nicht aber für Austenit, 3. gleiche Beeinflussung von allen dreien, aber in verschiedenem Grade, 4. oder im gleichen Grade. R. E. Lg.

Weiner, R.-Frankfurt a. M., Dtsch. Gold- und Silbersch.-Anst., **Untersuchungen über die galvanische Glanzversilberung.** (Z. Elektrochem. **45**, 743, 1939.)

Auch über den häufig versuchten Zusatz von organischen Kolloiden oder von kapillaraktiven Stoffen zu den Silberkomplexsalzen wird berichtet. M. Schlötter (DRP. 608268) verwendete in seinem Rhodanidbad Leim, der den Glanz erhöhte, aber dem Niederschlag eine unansehnliche rötliche bis violette Färbung gab. Weiner's eigene Versuche mit alleinigem Zusatz von Kolloiden oder von kapillaraktiven Stoffen zu verschiedenen Bädern brachte viel geringere Erfolge als eine Kombination beider Stoffgruppen nach Schlötter (Brit. P. 443428 und 443429), z. B. von Leim und Türkischrotöl, Leim und Holzteer, Gelatine und Bitumen oder Agar und löslichen Zellulosederivaten in einem Zyanidbad mit wesentlich erhöhtem Zyanidgehalt. Gewöhnlich brachten aber diese Zusätze den Nachteil, daß sich die organischen Stoffe mit der Zeit zersetzten und dann störend wirkten.

Aus dem Zyanidbad von A. R. Powell (Brit. P. 450979), das neben CS_2 noch Wasserglas enthält, scheiden sich nach einiger Zeit voluminöse dunkelgraue Gallerten von SiO_2 mit etwas Ag_2S ab, deren Entfernung wegen des kolloiden Zustandes nicht leicht ist.

Die von Weiser (ebenda **45**, 757, 1939) versuchten Lösungen von AgCl in Natriumthiosulfat brachten im frischen Zustand guten Glanz. Aber sie zersetzten sich zu rasch unter Ausscheidung von Ag_2S. R. E. Lg.

Glazunow, A., O. Starosta und V. Vondrasek-Pribram, **Experimenteller Beweis für die sekundäre Ausscheidung der Metalle an der Kathode und bei der Elektrolyse komplexer Salze.** (Z. physik. Chem. Abt. A **185**, 393, 1939.)

Dieser Beweis wurde dadurch erbracht, daß sich der Metallbelag auch auf dünnen Glasfäden ausbildete, mit welchen die Kathode umwicket war. R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Schoch, E. P.-Austin, Texas, **Die Entwässerung nordamerikanischer Braunkohlen durch Öl.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1489, 1939.)

Ein Brikettieren nordamerikanischer Braunkohlen nach europäischen Verfahren mißlingt; man kann nur mit asphaltischem Bindemittel heiß mischen und verschwelen bei 400°, weil der hohe Wassergehalt sonst ein „Explodieren" in der Feuerung bewirkt. — Es wird daher versucht, Braunkohle in stückiger Form mit Leichtöl zu bedecken und auf 225° bei Atmosphärendruck zu erhitzen. So kann man alles Wasser entfernen (und z. B. den Feuchtigkeitsgehalt ermitteln). Die Entfernung des Öls aus der getrockneten Braunkohle ist auf diese Art schwierig. Es wird ein Verfahren dargestellt, wonach die Abdeckung der Braunkohlenstücke mit Leichtöl im geschlossenen Gefäß erfolgt. Man heizt auf 210° und läßt den größten Teil Wasserdampf oben abblasen. Das Öl läßt man unten ab und evakuiert kurze Zeit auf 50 mm Hg. Man gewinnt gut heizbare Braunkohle mit ganz geringem Gehalt an Wasser und an Öl mit einem mittleren Heizwert von 2750 Cal. Pr.

Sproat, I. E., C. C. Treischel und E. W. Emrich-New York, **Die Verwendung organischer Dispersionsmittel in Gießschlickern.** (Bull. Amer. Ceram. Soc. **19**, 47, 1940.)

Die Unterlagen über die Verwendung organischer Dispersionsmittel („clay deflocculents") an Stelle von

Natriumsilikat bei der Bereitung von Gießschlickern sind noch sehr unvollkommen. Nähere Angaben über die chemische Natur der Dispersionsmittel fehlen; es wird nur gesagt, daß Nr. 5 weniger Tendenz zeigt als Nr. 2, den Schlicker zu verdicken und thixotropisch werden zu lassen. Nr. 2 enthält NH_3, Nr. 5 außerdem etwas Natriumsalz. Die p_H liegen bei 9,98 bzw. 10,25. Zur Bewertung der Brauchbarkeit des Gießschlickers empfiehlt sich ein Viskosimeter nach Stormer. Es muß genügend Dispersionsmittel zugegeben werden, um die Viskosität auf ein Minimum zu bringen. Besteht starke Neigung zum Dickwerden, so kann man neben Nr. 5 Natriumsilikat zugeben oder 15 Min. auf 60° aufwärmen, gründlich rühren und wieder abkühlen lassen. Durch die Erwärmung läßt sich der mengenmäßige Zusatz des Dispersionsmittels einschränken. Die Konzentrationen organischer Dispersionsmittelzusätze lassen sich, ohne die Gießgeschwindigkeit zu beeinträchtigen, viel stärker variieren, als dies bei Natriumsilikat möglich ist. p_H-Data sind von fraglichem Wert; jedenfalls dürfen sie nur mit der Glaselektrode bestimmt werden. Durch organische Dispersionsmittel wird ein sehr plastisches Gußstück gebildet. — Diese Zusätze verbessern auch die Festigkeit und Brauchbarkeitsdauer von Gipsformen. Pr.

Funk, W.-Meißen, **Fortschritte der Keramik seit 1926.** (Angew. Chem. **53**, 221, 1940.)

Alle technisch wichtigen Eigenschaften der keramischen Tone, wie Plastizität, Trockenschwindung, Trockenfestigkeit usw. hängen ab von der Wasserbindungsfähigkeit der an der Oberfläche der Tonteilchen adsorbierten Kationen. Durch Veränderung der Komplexbelegung der Kaoline und Tone ist weitgehende Beeinflußbarkeit ihrer Fließbarkeit, Gießfähigkeit, Trockenschwindung, Bruchfestigkeit möglich. — Die Theorie bestätigte die in der Praxis bereits bekannte Unbrauchbarkeit der Bestimmung der H-Ionenkonzentration für die Betriebskontrolle keramischer Gießschlicker. Denn die günstigste p_H-Ziffer in bezug auf den Gießvorgang richtet sich nach dem Bau der Komplexe. Bedeutung hat die p_H-Ziffer aber für das Schlämmen.

Für gewisse Steingut- und Steinzeugindustrien in nicht genügender Menge vorhandene hochfette Tone lassen sich durch Zusatz von Bentonit zu mageren Tonen ersetzen. Das Gitter des darin enthaltenen Montmorillonit besitzt große Dissoziationsfähigkeit. Ca-Bentonit steigert die Bildsamkeit unplastischer Stoffe viel mehr als die auswärtigen hochplastischen feuerfesten Tone. — Auch die Schutzkolloidwirkung der Humusstoffe wird ausgenutzt.

Es wird ferner behandelt: die Schwimmaufbereitung, die Entlüftung der angemachten Tonmassen, anderseits die Schaffung von porösen Massen.

R. E. Lg.

Schmucker, R., und H. Radler, Zettlitz bei Karlsbad, **Beitrag zur Chemie und Technologie der Kaoline unter besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendung in der Füllstofftechnik.** (Fette, Öle **47**, 113, 1940.)

Trennung in Fraktionen nach der Teilchengröße: a) Gerinne- und Flächenschlämmverfahren, b) Elektroosmose, c) Zentrifugieren, d) Flotation, e) Windsichtung.

Verwendung in der Textilindustrie zum Entfetten von Stoffen (Walken), Schlichtmittel, Füllstoff bei der Appretur, Dichtmachen der Gewebe. In der Gummi-, Leder-, Papierindustrie als Füllstoff. In der Medizin als Heilerden. In der Pharmazie und Kosmetik zur Herstellung von Salben, Pudern, Schminken, als Füllmittel von Seifen. In der Industrie der Fette und Öle als Bleichmittel.

Die hierfür wichtigen Untersuchungsverfahren, wie Korngrößenbestimmung, Adsorptionsvermögen usw., werden beschrieben. R. E. Lg.

Springer, L.-Zwiesel in Bayern, **„Zinkoxyde" in der Glasindustrie.** (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **73**, 16, 1940.)

Zwei Oker-Zinkoxyde der Vertriebsgemeinschaft für Harzer Farbenzinkoxyde (Osterode) neigten weniger zur Entglasung des Glases, als es gewöhnlich vom ZnO angenommen wird. R. E. Lg.

Bunting, E. N.-Washington, Bur. of Standards, **Die Kristallstruktur von Chinaware.** (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **73**, 127, 1940.)

Die Teilchengröße der hierzu verwendeten Tone und anderer Minerale ist so gering, und der Brand wird oft bei so tiefer Temperatur unterbrochen, daß die Größen der neugebildeten Kriställchen weit unterhalb des Auflösungsvermögens des gewöhnlichen Mikroskops liegen. Röntgendiagramme zeigten in glasig und halbglasig gebrannten Chinamassen nur Quarz an. — Diese Aufnahmen zeigten in schwedischem Knochenporzellan Kalziumpyrophosphat-Kriställchen an, die ebenfalls bisher der mikroskopischen Untersuchung entgangen waren. R. E. Lg.

d) Photographie.

Mc Quown, F. R., **Verfahren für physikalische Entwicklung.** (Brit. J. Photogr. **86**, 468, 483 u. 499, 1939.)

Belichtete Platten werden 40 Sekunden gebadet in 6,7 g KJ, 16 g Na_2SO_3 in 625 ccm Wasser. Entwicklung in frisch bereiteter Mischung von einerseits 57 g Na_2SO_3, 8 g $AgNO_3$, 8 g Borax, 74 g $Na_2S_2O_3$ in 625 ccm Wasser und anderseits 0,4 g Amidol in 125 ccm Wasser. Die Bilder werden sehr feinkörnig. R. E. Lg.

Elvegård, E., und G. Sjöstedt-Stockholm, **Halogensilberfilme aus Hydratzellulose. I.** (Z. wiss. Photogr. **38**, 157, 1939.)

Bei der aufeinanderfolgenden Tränkung dieser Folien mit KBr und $AgNO_3$ oder umgekehrt ist darauf zu achten, daß die zweite Lösung nicht zu verdünnt ist, da sonst exogene Fällung des AgBr im aufstehenden Bade erfolgt. R. E. Lg.

Lüppo-Cramer-Jena, Inst. f. angew. Optik, **Über den Kapriblau-Effekt.** (Photogr. Ind. **38**, 271, 1940.)

Es gelingt, grobkörnige, reifungskeimfreie AgBr-Schichten herzustellen, welche eine außerordentlich flache Gradationskurve aufweisen. Nach Behandlung mit Kapriblau und verwandten Farbstoffen wird die Gradation wesentlich steiler. Gewöhnliche hochempfindliche, Diapositiv- und Lippmann-Platten zeigen diesen Effekt nicht. Hier bewirkt der oxydierende Farbstoff eine Zerstörung von Reifungskeimen und damit Desensibilisierung.

Zur Deutung der ersten Erscheinung werden zwei Gedankengänge ausgesprochen, die eigentlich nichts miteinander zu tun haben: I. Erst Lockerstellen schaffen eine Lichtempfindlichkeit des AgBr. Kapriblau soll (ebenso wie Ag- oder Ag_2S-Reifungskeime) Lockerstellen schaffen.

Die Deutung II geht aus von der Unterscheidung von zwei Silberformen durch den Referenten (1894). Die Form A ist wegen großer innerer Dispersität in der Aufsicht tiefschwarz; B wegen vollkommenerer Kristallform hellgrau bis silberweiß. Lüppo-Cramer zeigt, daß ohne Kapriblau die B-(Münz-) Form, mit Kapriblau die stärker deckende A-(Mohr-) Form entsteht. Diesem fügt er den Satz zu: „In diesem Sinne hat also tatsächlich Kapriblau eine ganz ähnliche Wirkung ausgeübt wie die normalen Reifungskeime aus Silber." — —

[Daß Farbstoffe, z. B. Pinachrom, die Ausbildung der Mohr-Form des Silbers begünstigen können, zeigte der Referent: Photogr. Ind. **1922**, Nr. 27.]

R. E. Lg.

v. Ardenne, M., **Analyse des Feinkorns stark und sehr stark belichteter Bromsilberkörner mit dem Universal-Elektronenmikroskop.** (Z. angew. Photogr. **2**, 14, 1940.)

Die durch die Belichtung (und später bei der Aufnahme durch die auftreffenden Elektronen) bedingte Ag-Ausscheidung aus dem bindemittelfreien AgBr bedeckt zuerst ziemlich gleichmäßig fast die ganze Oberfläche der scheibenförmigen AgBr-Kristalle. Bei fortgesetzter Bestrahlung „fließt" gewissermaßen das Ag oberhalb der AgBr-Kristalle zu Tropfen zusammen. Das ursprüngliche Gerüst verschwindet allmählich durch Verdampfen des Br, welches nach dem Entzug des Ag übrig geblieben war. [Die Verschiebung des Ag erinnert an einen Volmer-Effekt. Man wird dabei aber das Verschwinden der Unterlage auch in Rechnung zu setzen haben. Ref.]

v. Ardenne spricht nicht von einer Übertragung auf das latente Bild, da er weiß, daß er mit der 10^8-fachen Überbelichtung weit im Solarisationsgebiet ist.

R. E. Lg.

Wada, M., Kyusyu, Japan. Dep. appl. Chem., **Untersuchungen über die Reifung photographischer Emulsionen. V, VI.** (J. Soc. chem. Ind., Japan **42**, 42 und 398, 1939.)

V. Die Reifung auch der AgBr-Emulsionen mit vollem NH_3-Gehalt bei erhöhter Temperatur ist nicht nur durch Kornvergrößerung (Ostwald-Reifung) bedingt, sondern auch durch Bildung chemischer Reifungskeime.

VI. Wird bei der Bereitung solcher Emulsionen das zugesetzte $AgNO_3$ in höherer Konzentration beigebracht, so steigt die durchschnittliche Korngröße, die Empfindlichkeit und die Gradation. R. E. Lg.

Endell, K., u. H. Hellbrügge-Berlin-Charlottenburg, Techn. Hochsch., **Über den Einfluß des Ionenradius und der Wertigkeit der Kationen auf den Flüssigkeitsgrad von Silikatschmelzen.** (Angew. Chem. **53**, 271, 1940.)

Die Zähigkeit der geschmolzenen SiO_2 steigt mit ihrer Reinheit. Bei der Verschmelzung mit Metalloxyden werden deren O-Ionen in den Si—O-Tetraederverband eingelagert. Bei steigendem Verhältnis O:Si wird das (in der reinen SiO_2 dreidimensionale endlose) Tetraedernetzwerk in kleinere Bereiche aufgeteilt. Die Kationen der Metalloxyde sättigen dann die O-Ionen an den endständigen Si—O-Tetraedern ab. Weitestgehende Auflockerung und damit geringste Viskosität tritt ein, wenn sich SiO_4-Einzeltetraeder bilden konnten, deren vier nicht abgesättigte Valenzen durch Kationen abgesättigt sind.

Einwertige Kationen wirken stärker viskositätsvermindernd als zweiwertige. Bei den drei- und vierwertigen ist der Unterschied geringer.

Bei Ionen gleicher Ladung ist das elektrische Feld um so größer, je kleiner der Ionenradius ist. Deshalb ist — wenigstens bei geringer Zahl der eingelagerten Ionen — die Li-Schmelze weniger viskos als die Na-Schmelze. K gibt eine noch höhere Viskosität als Na.

Daneben ist eine viskositätserhöhende Wirkung zu beachten, die zustande kommt durch den Zusammenhang des Kations mit einer oder mehreren O-Atomen. R. E. Lg.

f) Gerberei.

Roddy, W. T., und F. O'Flaherty-Cincinnaty Inst. Sci. Res., **Das Verhalten des Retikulargewebes der tierischen Haut.** (J. Amer. Leather Chem. Assoc. **34**, 671, 1939.)

Es gelang, sowohl reines Retikulargewebe sowie elastisches Gewebe zu isolieren und mit Kollagen zu vergleichen. Die Schwellungen bei p_H 1 bis p_H 12 waren immer bei Kollagen stärker als bei den anderen. Das gilt auch für die Ascher. Zu starke Kollagenquellung kann zu einem Zerreißen des Retikulargewebes und dadurch zu mürbem Leder führen. Gegenüber Beize und Chromgerbung besteht kaum ein Unterschied bei den 3 Geweben. R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

Fisher, H. L.-Stamford, Conn., **Kautschukvulkanisation.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1381, 1939.)

Nach einer historischen Übersicht über die Methoden und die Chemie des Vulkanisationsvorganges werden schwefelfreie Vulkanisationsreagenzien beschrieben, darunter neue, wie das gelbe Quecksilberoxyd und die Kombination von Phenolen und oxydierenden Stoffen. Es scheinen alle Gruppen, die sich mit den Kautschukkohlenwasserstoffen verbinden, polare Gruppen zu sein oder solche zu enthalten. Ein Vulkanisationsreagens braucht weder S noch O zu enthalten. Die grundlegende Reaktion, die bei allen Vulkanisationsvorgängen auftritt, ist Oxydation—Reduktion. Ist das Reagens selbst ein Reduktionsmittel, so muß ein Oxydationsmittel zugefügt werden; ein solches verbessert bei fast allen schwefelfreien Reagenzien den Zustand des fertigen Vulkanisats. Wahrscheinlich wird sich die reduzierte Form an den Kohlenwasserstoff anlagern, und dieses Produkt wird oxydiert und bildet das Vulkanisat. Aus Analogieschluß wird gefolgert, daß im Falle von S wahrscheinlich beim Vulkanisationsprozeß H_2S entwickelt wird, der sich unter Bildung eines Merkaptans an den Kohlenwasserstoff anlagert, und daß diese Verbindung durch weiteren S zu einem Disulfid oxydiert wird, wobei die Bindung in einem Molekül oder zwischen verschiedenen Platz greifen kann. Pr.

Park, C. R.-Akron, Ohio, **Beziehungen zwischen Vulkanisation und Verstärkung.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1402, 1939.)

Es ist unwahrscheinlich, daß die Verstärkung des Kautschuks bei der Vulkanisation in Gegenwart feiner Pulver auf deren Kornfeinheit und Dispersionsgrad beruht. Vermutlich wirken sie oxydierend auf den Kautschukkohlenwasserstoff. Die fertigen Produkte aus nur mit solchen Oxyden hergestellten Mischungen ähneln chemisch und physikalisch Kautschuk—Schwefel-Verbindungen. ZnO verstärkt Kautschuk-

vulkanisate derartig, daß die Teilchengröße allein die Wirkung nicht erklärt; diese ist unabhängig von der Art des Beschleunigers. Der Grad der Adsorbierbarkeit pulverförmiger Stoffe mag von wesentlicher Bedeutung sein. Die Gelierung unter Bildung einer Art von Zinkseife könnte auch die Verstärkung mit bewirken. Pr.

Hastings, J. D., und E. Rhodes-Kuala Lumpur, **Einfluß der Variabilität des Kautschuks auf die Vulkanisation.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1455, 1939.)

Um die Gleichmäßigkeit des Rohkautschuks im Erzeugungslande zu kontrollieren, hat man meist Probevulkanisationen an einfachen Kautschuk—Schwefel-Mischungen vorgenommen, die sich anders als die heute handelsüblichen Fabriksmischungen zusammensetzen. Vergleichsversuche mit zwei sehr verschiedenen Mischungen, einer alten und einer heute üblichen, führen aber zu ziemlich ähnlichen Unterschieden mit Bezug auf die Bewertung der Variabilität des Rohkautschuks. Die auftretenden Unterschiede beruhen auf solchen des Latex selbst und sind meist unabhängig vom menschlichen Einfluß — Bäume, Boden und Klima spielen eine Rolle —; daneben sind ökonomische Gründe maßgebend für die Art der Latexzapfung. Es bleibt dabei, daß der Verbraucher genötigt ist, diese naturgegebenen Unterschiede durch Änderung der Mischungsverhältnisse auszugleichen. Pr.

Twiss, D. F.-Birmingham, **Beeinflussung durch individuelle Einarbeitung von Vulkanisationsagenzien.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1461, 1939.)

Durch die Einführung der Ultrabeschleuniger ist das alte Hancock'sche Diffusionsverfahren zum Einbringen von Bestandteilen der Mischung wieder wichtig geworden. Beim Verarbeiten von Kautschuk mit S, ZnO und einem sekundären Amin, das durch Einwirkung von CS_2 zu einem Ultrabeschleuniger wird, kann man statt des freien Amins ein leicht zersetztes Produkt nehmen. Dann bildet sich ein Dithio-Ultrabeschleuniger, dessen Wirksamkeit durch den anwesenden CS_2 weiter verstärkt wird. Dieses Ergebnis, das bei allen Dithio-Beschleunigern aufzutreten scheint, ist dem aktivierenden Einfluß von ZnO gegenüber denselben ähnlich. Pr.

Williams, I.-Borger, Texas, **Die Vulkanisation vom thermodynamischen Gesichtspunkt betrachtet.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1464, 1939.)

Dies Studium steckt in den Anfängen. Durch direkte Polymerisation von Isopren kann man ein Polymer erhalten, das einem Vulkanisat ähnelt. Das Verhältnis dieses Polymers zu natürlichem Kautschuk ist unbekannt. Die bei der Vulkanisation frei werdende Wärme steht nur in Beziehung zu der Schwefelmenge, die in Reaktion tritt, nicht zur Änderung der physikalischen Eigenschaften im Kautschuk. Werden Pigmente einverleibt, so erhält der Kautschuk vulkanisatartige Eigenschaften, ohne daß sich die freie Energie wesentlich ändert. Beim Übergang aus dem ursprünglichen in den vulkanisierten Zustand scheinen allgemein nur geringe Energieänderungen aufzutreten. Pr.

Sebrell, L. B.-Akron, Ohio, **Theorien über die Beschleunigung.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1468, 1939.)

Historische Übersicht über die in den 31 Jahren, seit man den Vorgang kennt, aufgestellten Theorien. Nach der ursprünglich rein chemischen Betrachtungsweise treten jetzt physikalische und physikalisch-chemische Gesichtspunkte in den Vordergrund. Von dem ursprünglichen Gedanken des „aktiven Schwefels" ist man immer mehr abgerückt. Shimada klassifiziert die Beschleuniger nach ihrer Art, die Viskosität der Mischung zu beeinflussen. Behre's kolloidchemische Auffassung unterscheidet zwischen dispersionsfördernden Beschleunigern, den substituierten Guanidinen, und den die Polymerisation fördernden Merkaptobenzothiazolen. Pr.

Kemp, A. R., J. H. Ingmanson und G. S. Mueller-New York, **Oxydation von vulkanisiertem Kautschuk. Der Einfluß von Temperatur, Vulkanisationsgrad und Dicke.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1472, 1939.)

Fortsetzung der Arbeit der beiden ersten Verf., Ref. Kolloid-Z. **86**, 269 (1939). Die Arbeit wurde auf Temperaturen bis 110° ausgedehnt. Bei 80° wurden die Einflüsse der Vulkanisationsdauer und der Dicke der Probe auf die Oxydationsgeschwindigkeit festgestellt. Diese Geschwindigkeit in dem Bereich, welcher eine erhebliche Verschlechterung der Zugfestigkeit ausmacht, scheint, zwischen 60 und 90°, einer gradlinigen Funktion der Alterungszeit zu entsprechen. Bei höheren Temperaturen fällt die Geschwindigkeit. Im Durchschnitt tritt zwischen 60 und 100° eine Verdoppelung der Oxydationsgeschwindigkeit je 7,5° Temperaturerhöhung auf. Die Zugfestigkeit fällt als gradlinige Funktion der Alterungszeit und der aufgenommenen O_2-Menge ab. In denselben Zeiten, in denen bei 80 bzw. 110° eine 50proz. Verschlechterung der Zugfestigkeit in O_2-Atmosphäre auftreten, wird eine Erhöhung der Zugfestigkeit bei Gegenwart von CO_2 festgestellt. Bei Verlängerung der Vulkanisationsdauer nimmt die Oxydationsgeschwindigkeit, vermutlich infolge von Autokatalyse, zu, wobei die aufgenommene O_2-Menge, welche eine bestimmte Zugfestigkeitsminderung hervorruft, abnimmt. Dickenvariationen im Muster zwischen 0,43 und 1,90 mm machen, in Gegenwart eines Antioxydans, bei 80° an diesen Erscheinungen nichts aus. Ersetzt man in der zu vulkanisierenden Mischung S durch Tetramethylthiuramdisulfid, so verläuft die Oxydationsreaktion ähnlich, aber mit viel geringerer Geschwindigkeit. Pr.

Gerke, R. H.-Passaic, N. J., **Der Temperaturkoeffizient der Vulkanisation.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1478, 1939.)

Die vorhandenen Daten sind nach einer Gleichung von Arrhenius analysiert worden. Hiernach besitzt die Reaktion zwischen Kautschuk und S einen normalen Temperaturkoeffizienten. Da die Vulkanisationsaktivität zur Temperatur in einfacher mathematischer Beziehung steht, kann man die erforderlichen Vulkanisationszeiten berechnen, falls die Vulkanisationstemperatur im Verlauf des Prozesses geändert werden muß. Pr.

Coe, W. S.-Naugatuck, Conn., **Der Einfluß von Regeneratkautschuk auf den Vulkanisationstemperaturkoeffizienten.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1481, 1939.)

Die Koeffizienten der Vulkanisationstemperatur wurden nach 3 Verfahren ermittelt: Gehalt an freiem S, T-50-Test, Elastizitätsmodul. Mischungen mit Regeneratgehalt zeigten für den Koeffizienten wesentlich höhere Werte als die regeneratfreie Kontrolle. Pr.

Bradley, C. E.-Mishakawa, Ind., **Latexvulkanisation.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1485, 1939.)

Im letzten Dezennium wurde Latex als Handelsprodukt eingeführt als Ergänzung, nicht als Konkurrenz für Rohkautschuk. Seine Eigenart fordert eigene Methoden der Mischung und Vulkanisation. Latex gestattet eine viel größere Auswahl in allen Arbeitsbedingungen als Rohkautschuk. Die Vulkanisation kann erfolgen im Latexzustand, nach fertiger Mischung und Verformung, jedoch vor der Trocknung, und endlich nach beendeter Trocknung, was wohl am häufigsten vorkommt und Fertigprodukte der geringsten Porosität ergibt. Pr.

Mc Gavack, J.-Passaic, N. J., **Hevea Latex großer Teilchengröße.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1509, 1939.)

Durch wiederholtes Aufrahmen mit Ammoniumalginat, Verdünnen mit NH_3-Wasser und Zentrifugieren werden Fraktionen abgestufter Teilchengröße gewonnen. Die Stickstoffgehalte variieren mit der Teilchengröße. Man kann eine Fraktion von bis zu 2,2 μ ø erzielen. Es läßt sich eine solche isolieren, die zum Wasserdichtmachen und Isolieren hervorragend geeignet ist und die beim Gerinnen einen besonders reinen Kautschuk ergibt. Pr.

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebemittel.

Schneider, F.-Dresden, K.-W.-Inst. f. Lederforsch., **Über die chemische Zusammensetzung des Kollagens.** (Collegium **1940**, Nr. 839, 97.)

Abgesehen von den Werten von Prolin und Oxyprolin ergibt sich ein sehr ähnlicher Bestand an Aminosäuren, wie sie für Gelatine festgestellt worden waren. Auf Proz. N berechnet sind es Glykokoll 26,8, übrige Monoaminosäuren 26,2, Prolin 13,1, Oxyprolin 6,4, Arginin 14,6, Lysin 5,3, Histidin 0,8, Amid-N 4,2 Proz.

Auf 8 Mol. Glykokoll kommen 8 andere Monoaminosäuren, einschließlich Glutaminsäure und Asparaginsäure, 4 Mol. Prolin, 2 Oxyprolin, 1 Arginin und 1 Lysin. Die geringe Menge Histidin scheint nicht ins Molekül zu gehören.

Im Kollagen ist noch eine geringe Menge eines Zuckers in fester Bindung. Nach der Isolierung ist der niedrigmolekulare Zucker dialysibel. Fehling-Reaktion ist nicht vorhanden. R. E. Lg.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Skinner, H. J.-Boston, Mass., **Abfallprobleme in der Zellstoff- und Papierindustrie.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1331, 1939.)

Eine völlige Lösung des Problems der Sulfitablaugen ist noch nicht gelungen; vielversprechend erscheint der Howard-Prozeß, nach welchem die Chemikalien und das Lignin gewonnen werden und ein Restwasser mit erheblich geringerem Sauerstoffverbrauch übrig bleibt. — Als „weißes Wasser" bezeichnet man in Amerika das aus verschiedenen Fabrikationsgängen stammende Abwasser, das große Mengen Zellstoffasern enthält. Viele Werke führen das Nutzwasser im Kreislauf, wodurch die wertvollen Fasern gewonnen werden, weniger Wasser gebraucht wird und reineres Abwasser fortfließt. Die Abfälle von Altpapierfabriken, welche Druckerschwärze vom Papier entfernen, und von Strohstoffabriken werden besonders behandelt. Pr.

Carswell, T. S., und I. Hatfield-St. Louis, Mo., **Pentachlorphenol für die Holzkonservierung.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1431, 1939.)

Pentachlorphenol wird jetzt technisch hergestellt. Seine fungiziden Eigenschaften sind besonders stark, so daß es Holz vor Faulen und Verfärbung schützt. Außerdem schützt es Holz gegen Termiten und Bohrmuscheln. Es hat den weiteren Vorzug, farblos und geruchlos zu sein. Es ist von Bedeutung, daß der Zusatz dieses Körpers die Knetbarkeit und Verstreichbarkeit von Farbansätzen usw. nicht beeinträchtigt. Pr.

Ramstetter-Westeregeln, **Untersuchungen über die Aufnahmefähigkeit von Holzschutzmitteln bei feuchtem Holz.** (Chem. Fabrik **13**, 175, 1940.)

Die Stimmung war bisher, daß dazu nur wasserlösliche Schutzmittel geeignet seien. Die sehr umfangreichen Versuche wurden gemacht mit Splint von waldfrischen Kiefern mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 202 Proz. bezogen auf das Darrgewicht. (Der Gehalt des zugehörenden Kernholzes war nur 30 Proz.) Die Aufnahme von wasserlöslichen Mitteln war natürlich in der Zeiteinheit geringer als bei weniger feuchtem Holz. Durch Verlängerung der Einwirkungszeit konnte aber vollkommene Schutzwirkung erzielt werden. Und das Gleiche zeigt sich auch bei einem öligen und einem ölartigen (synthetischen) Mittel. R. E. Lg.

Preston, R. D., und A. Allsopp-Leeds, **Eine Röntgenstrahlenprüfung entholzter und zellulosefreier Zellulose.** (Biodynamica **2**, Nr. 53, 1, 1939.)

Die Entfernung von Lignin und Xylan aus Kokosfasern und verschiedenen Hölzern führt zu keiner grundsätzlichen Veränderung des Röntgenogramms der Zellulose. Mit der Ligninentfernung nimmt die Winkelstreuung der Zelluloseketten ab und wird bei Kokosfasern die Orientierung abgeändert; geringer noch ist der Einfluß der Extraktion von Zellulosanen. Diese Befunde stützen die Annahme, daß Lignin in den intermizellaren Lücken, nicht in den Zellulosemizellen selber vorkommt. —r.

Doering, H.-Aschaffenburg, Zellstoffwerke, **Eine neue Methode für die Bestimmung der Kupferamminviskosität von Zellstoffen.** (Papierfabrikant **38**, 80, 1940.)

Um die störenden Wirkungen des Luftsauerstoffs auf die Viskosität auszuschalten, wird die Auflösung des Zellstoffs in Kupferoxydulammoniak in einer fast gefüllten Flasche vorgenommen. Um die kleinen Mengen Sauerstoff zu entfernen, setzt man etwas metallisches Cu zu. R. E. Lg.

Mühlsteph, W.-Tharandt, **Die Bedeutung der Fasergestalt für die Zellstoffeigenschaften. I. Das Aufnahmevermögen der Zellstoffblätter für Flüssigkeiten.** (Holz-Roh-Werkstoff **3**, Nr. 2, 1940.)

Einteilung in die Gruppen I des Schirmbaums, II der Nadelhölzer, III der Aspe, IV der Buche. — Mit ihren bandartigen Fasern gibt I schon durch den Unterdruck des Absaugens feste Blätter. Die schmaleren Fasern der schweren Hölzer sind mit einer feinen Fältelung überzogen. Sie geben lockere Blätter mit wolligem Griff. Die mehr röhrenförmigen Fasern von II und III geben eine natürliche Plastizität, während diese sich bei I erst nach Druck äußert. Das zeigt, daß die Bevorzugung der Nadelholzfasern in der Papierindustrie nicht auf ihrer Faserlänge, sondern vor allem auf ihrer Röhrenform und Plastizität beruht. R. E. Lg.

Mühlsteph, W.-Tharandt, **Die Bedeutung der Fasergestalt für die Zellstoffeigenschaften. II. Das Saugvermögen von Zellstoffblättern.** (Papierfabrikant **38**, 109 und 117, 1940.)

Da bei diesen zahlreichen eigenen Versuchen und in dem eingeflochtenen Sammelreferat über das bisherige Schrifttum manche Fragen berührt, aber nicht beantwortet werden, füge ich einige eigene Bemerkungen hinzu.

Die aus verschiedenen Zellstoffasern hergestellten Blätter zeigen verschiedene Aufstiegsgeschwindigkeiten, je nachdem sie auf der Nutsche oder auf einem Rapid-Blattbildungsapparat hergestellt worden waren. „Wasser erwies sich als ungeeignet wegen der Schwierigkeiten bei der Benetzung." [Trotzdem wird aber wohl Wasser das hauptsächliche Prüfungsmittel bleiben müssen, da wässerige Flüssigkeiten in der Praxis am meisten benutzt werden.] „Netzmittel steigern nicht die Saughöhe." „Die Feststellung der Saughöhe nach 10 Minuten reicht allein nicht aus zur Beurteilung eines Saugpapiers, sondern die gleichzeitige Benetzbarkeit muß nachgeprüft werden." „Beim Verwischen von Tintentropfen erkennt man Schwerbenetzbarkeit. Häufig ist große Saugfähigkeit mit schlechter Benetzbarkeit gepaart."

Eine Angelegenheit, welche eng mit letzterem im Zusammenhang stehen könnte, wird von Müllsteph mit den Worten erledigt: „Welchen Einfluß die Quellung auf die Sauggeschwindigkeit ausübt, kann nicht festgestellt werden. Der Höchstwert der Quellung wird erst in einigen [bis 24] Stunden erreicht." Vergleicht man die Tabellen, so erkennt man, daß die Quellung bei der ersten Messung (nach 28 Minuten) schon sehr beträchtlich ist, nämlich 80 Proz. der Quellung, die bei der letzten Messung (nach 24 Stunden) erreicht war. Ich vermute, daß Quellung der Faser den Wasseraufstieg hemmt, weil die Kapillaren dadurch verengt werden. Schwerbenetzbarkeit hat Verminderung der Faserquellung zur Folge. Netzmittel könnten auf diesem Umwege die Steighöhe beeinträchtigen.

Von Alkohol und Dichlorbenzol, welche von Mühlsteph als Steigflüssigkeiten bevorzugt werden, ist Quellung nicht zu erwarten; eher das Gegenteil. Bei Öl würde beides ausgeschlossen sein. Auch die Störungen durch Verdunstung würden wegfallen. Wegen der hohen Viskosität müßte man sich natürlich mit geringeren Ausmessungen begnügen.

Die Angabe, daß überscharfes Trocknen des Blatts dauernde Verminderung der Aufstieggeschwindigkeit bringt, läßt sich ergänzen durch den Hinweis, daß Anfeuchten und normales Trocknen ebenfalls die Poren verengt. Vielleicht sind solche „Verhornungen" dadurch zu deuten, daß benachbarte Zellulosekristallite teilweise ins Gitter springen. Das würde auch die von Müllsteph erwähnte Tatsache deuten, daß bandförmige Zellstoffasern ein schlechter saugendes Blatt liefern als runde.

Mühlsteph schließt sich der Angabe von H. Schultz an: Je größer die Oberflächenspannung der Flüssigkeit gegen die eingeschlossene Luft ist, um so geringer ist der Aufstieg. R. E. Lg.

Simerl, L. E., und B. L. Browning-Appleton, Wisc., Inst. Paper Chem., **Photokolorimetrische Bestimmung von Stärke im Papier.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 125, 1939.)

Geht man beim Modellversuch von Lösungen einer bekannten Stärkeart aus, so gibt die kolorimetrische Bestimmung nach Behandlung mit Jod-Jodkalium gut reproduzierbare Werte. Bei der Anwendung auf Stärkeextrakte aus Papieren zeigen sich aber manche Fehlerquellen. Auch der verschiedene Dispersitätsgrad verschiedener Stärkearten äußert sich. Alkalien, reduzierende Stoffe, Dextrine stören sehr. R. E. Lg.

Kratky, O., K. Kainz und R. Treer-Wien, **Ein Beitrag zur Mizellartheorie der nativen Zellulose.** (Holz-Roh-Werkstoff **2**, 409, 1939.)

Im Modell von P. A. Thiessen haben die (mit Gerngross angenommenen) Fransen so große seitliche Abstände, daß die van der Waals'schen Kräfte sie nicht mehr zusammenhalten. Im Modell von A. Frey-Wyssling ziehen einzelne Fransen von einem gittermäßig angeordneten Bereich zu einem entfernt liegenden anderen. Beide Modelle zwingen zur Annahme von Hohlräumen in der Faser. Frey-Wyssling versuchte, diese durch Einlagerung von Edelmetallen erkenntlich zu machen. Letztere Versuche wurden hier fortgesetzt.

Mit Azeton vorgereinigte Ramiebündel werden mit 4,5proz. Goldchlorid getränkt, kurz durch Wasser gezogen, dann Reduktion mit 0,5proz. Hydrazin. — Oder 3proz. $AgNO_3$, dann Reduktion durch UV. — Oder konzentriertes $CuSO_4$, dann Reduktion in 2,5proz. siedendem Hydrazin.

In den Röntgendiagrammen zeigt sich, daß die normalen Zelluloseinterferenzen durch die Einlagerung eine Intensitätszunahme von 100 Proz. haben. Nach mehrfacher Einlagerung kann diese auf 300 Proz. steigen. Das bedeutet eine Zunahme des kristallinen Anteils der Faser um 300 Proz. Im Gegensatz zu der üblichen Annahme, daß die Hauptmenge der Zellulose in der Ramiefaser kristallin sei, wird deshalb angenommen, daß dieses nur für einen Bruchteil zutreffe. Bei dieser Deutung wird geblieben, obgleich die Tatsache dagegen sprechen sollte, daß Beseitigung der Metalleinlage wieder einen Rückgang auf die ursprünglichen geringen Interferenzen schafft.

[Der Berichterstatter, der bei histologischen Versilberungen (Z. wiss. Miksoskopie **28**, 257, 1911) die Einlagerung des Ag in minimalen Hohlräumen beobachtet hatte, rechnet damit, daß die Kristallisationskraft der kleinen Metallkristalle einen Druck auf die Umgebung ausübt und dort weitere Gitterordnungen schafft. — Man dürfte dann keine Schlüsse ziehen auf die Weite der ursprünglichen Hohlräume.]

Aus den Röntgendiagrammen wird ferner der Schluß gezogen, daß die Metalle sich nicht nur in die Längsspalten ablagern, sondern auch in die amorphe Zwischensubstanz zwischen den einzelnen Gittergruppen eindringen.

Frey-Wyssling hatte die Vermutung ausgesprochen, daß die größeren Intermizellarräume von Bedeutung seien für die Wasserbeförderung in die Pflanzen. Dem wird hinzugefügt, daß diese Räume auch für die mechanischen Eigenschaften, vor allem für die Knitterfestigkeit von Bedeutung sein können. Bei Verbiegungen und Stauchungen könnten sie eine Raumreserve darstellen, die allzu große örtliche Beanspruchungen durch innere Bewegungen ausgleichen. Daraus könnte eine zukünftige Kunstseideforschung Folgerungen ziehen. R. E. Lg.

Lehmann-Oliva, W., **Durchgang der Luftfeuchtigkeit durch Pappe und Papier.** (Z. Ver. Dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechnik **1940**, Nr. 1, 25.)

Ebenso wie bei Holz nimmt auch bei Pappe und Papier die Diffusion der Luftfeuchtigkeit mit steigen-

der Materialfeuchtigkeit zu. Die Feuchtigkeitsdichtigkeit nimmt also ab. Daher sind diese Stoffe zur Herstellung von feuchtigkeitsdichten Verpackungen, die in Gegenden oder Räumen mit hoher relativer Feuchtigkeit gelagert werden, wenig geeignet. R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Gabriel, L. G., **Bitumenemulsionen.** (J. Inst. Petrol. Technologists **25**, 531, 1939.)

O. i. W. wird begünstigt durch Benzol, W. i. O. durch Xylol. Einführung polarer Gruppen in aliphatische Verbindungen begünstigt O. i. W., längere Ketten begünstigen W. i. O. R. E. Lg.

König, W.-Amöneburg, Forsch.-Abt. Dr. Kurt Albert, **Kontraktionserscheinungen und mechanische Zerstörungsvorgänge bei Anstrichfilmen.** (Farben-Ztg. **45**, 244, 261 u. 275, 1940.)

Treten beim Altern der Anstrichfilme Volumkontraktionen ein, so führt das zu Spannungen bei dem auf der Unterlage haftenden Film. G. L. Clark (1929) sah bei einem normal bewitterten Leinölfilm nach 226 Tagen eine Dichtezunahme um 25,06 Proz. A. V. Blom (1929) beschrieb sie bei einem Bitumenanstrich. Aber auch schon bei der Trocknung der Anstriche sind sie zu berücksichtigen. Bei den physikalisch trocknenden Anstrichstoffen ist es das Verdunsten des Lösungsmittels. Bei der sogenannten chemischen Trocknung sind es die Polymerisationsvorgänge. G. Tammann (1931) stellte bei der Polymerisation des Styrols Kontraktion um 10 Proz. fest.

Die durch Volumkonzentrationen hervorgerufenen Spannungen hängen ab von den deformationsmechanischen Eigenschaften des Films. Da aber letztere sich gleichfalls bei der Alterung ändern, ergeben sich verwickelte Verhältnisse, von denen einige hier behandelt werden.

Der nach der Trocknung von der Unterlage abgehobene Film verhält sich so, als wenn er nach einer vorangegangenen Dehnung auf seine ursprünglichen Abmessungen zurückkehrte. Diese Kontraktionen lassen sich mikroskopisch leicht ausmessen. Außerdem wird die Krümmungsart bestimmt.

Daß die Kontraktionen wirklich durch Spannungen hervorgerufen werden, zeigt ein reiner Nitrozellulosefilm. Wäre die Kontraktion allein durch Verlust von Lösungsmitteln (Entquellung) bedingt, so sollte er sich bei der Quellung in einem Lösungsmitteldampf (Äthylazetat) wieder dehnen. Trotz einer Gewichtszunahme von 15,4 Proz. zeigt er aber eine spontane Verkürzung. Die Quellung hat die Beweglichkeit der Moleküle vermehrt, so daß diese jetzt rascher den Spannungskräften folgen. Durch Temperaturerhöhung kann man ähnliche Wirkungen erzielen. [Das wird auch die Ursache dafür sein, daß sich zuweilen ein Film nach dem Abheben von der Unterlage mit der Unterseite nach innen krümmt.]

Die bei reiner Nitrozellulose stärkste Kontraktion wird durch Zugabe von Weichmachern in verschiedenem Maße gehemmt. Am stärksten hemmend wirkt Palatinol C, am schwächsten Trikresylphosphat. Die Kombinationen mit Maleinat- oder Phenolharz nehmen eine Mittelstellung zwischen dem reinen Nitrozellulosefilm und dem plastifizierten ein.

Auch mit einem „Einfrieren" der Spannungen ist zu rechnen, ähnlich wie bei Gläsern und Thermoplasten. Bei den Leinöllacken ist die Kontraktion viel geringer als bei den Nitrozelluloselacken. Der magere Lack zeigt eine stärkere Kontraktion als der fette. Aber sie ist doch noch geringer, als man es ursprünglich anzunehmen geneigt war. R. E. Lg.

König, W., **Über die elastischen Eigenschaften von Anstrichfilmen.** (Farben-Ztg. **44**, Nr. 4, 5 und 6, 1939.)

Im Gegensatz zum volkstümlichen Gebrauch des Wortes Elastizität benutzt man es in der Lack- und Farbentechnik oft dann, wenn man die Dehnbarkeit meint. Rückfederung und Dehnbarkeit sind aber zwei verschiedene Eigenschaften, die im allgemeinen unabhängig voneinander sind. Vgl. große Dehnbarkeit und große Elastizität beim Kautschuk, geringe Dehnbarkeit trotz guter Elastizität bei den meisten Natur- und Kunstharzen sowie Elfenbein.

König mißt an abgezogenen Lackfilmen die Rückfederung nach einer bestimmten Dehnung mit einer von E. J. Goldenberg (1934) angegebenen Apparatur. Das Verfahren ist allerdings dann nicht anwendbar, wenn der Film sich von der Unterlage nicht abziehen läßt oder dadurch zu sehr in seinen Eigenschaften verändert wird. In diesen Fällen macht er die Elastizitätsbestimmung nach einer „Kugelstoßmethode": Auf den Film, der auf einer Glasunterlage verbleibt, fällt aus bestimmter Höhe eine kleine Stahlkugel. Aus deren Rückprallhöhe läßt sich die Elastizität des Films berechnen. Die Dicke der Öllackfilme war 35 μ, bei allen anderen, z. B. Nitrozellulose mit verschiedenen Weichmachern, 50 μ. R. E. Lg.

König, W., **Zur Frage der Eignungsprüfung von Poliermitteln.** (Farben-Ztg. **44**, 791 u. 817, 1939.)

Prüfung der zur Herstellung hochglänzender Lackierungen benutzten Poliermittel mit einem Apparat, der die verwendete Arbeit mißt. Die Glanzzahl wird photoelektrisch bestimmt.

Die Verwendung von Tripel an Stelle von Polierrot ergibt einen viel besseren Verlauf der Polierkurve. R. E. Lg.

Sarx, H. F., **Anstrichüberzüge an Stelle von Metallüberzügen.** (Angew. Chem. **52**, 715, 1939.)

Besprechung von Korrosionsschutzproblemen und deren Lösungen im Rahmen der Kriegswirtschaft. Einbrennlacke schützen das Innere von Aluminiumtuben. Schwarzblechdosen, die nach der Phosphatierung bei 160° mit Phenolharzlack eingebrannt werden, sollen Weißblech ersetzen. Pappverpackungen werden durch Lackierung gegen Pasten u. dgl. imprägniert. Mit härtbaren Phenolharzen hofft man sogar die schwere Aufgabe der treibstoffesten Lackierung zu meistern. Metallische Überzüge können auch durch „Bronzen", also feinste Aluminiumpulver, ersetzt werden, die in widerstandsfähigen Einbrennlacken auf Basis von Alkyd-, Phenol- oder Harnstoffharzen suspendiert werden. Pr.

Becker, W.-Hamburg, **Bituminöse Schutzanstriche für Bauwerke.** (Angew. Chem. **53**, 82, 1940.)

In einer ausführlichen Abhandlung werden die verschiedenen Bitumentypen, ihre Herstellung durch Destillation oder Oxydation, die Wasserfestigkeitseigenschaften, die verschiedenen Arten der Schutzanstriche (Lösungen, Dispersionen, Heißanstrichstoffe), flüssige Zusätze und feste Füllmittel, die praktische Verwendung und Verarbeitung und schließlich die Normen und Prüfvorschriften besprochen. Pr.

Hill, J. B.-Philadelphia, Penna., **Abfallprobleme in der Erdölindustrie.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1361, 1939.)

Die Abscheidung des Öls aus Abwässern geschieht in besonderen Separatoren unter Abschöpfung der oberen Ölschicht, wobei die restliche Ölkonzentration im Ablauf auf $10 - 15 \cdot 10^{-6}$ sinkt. Sodaablaugen von der Benzinwäsche werden neutralisiert und von übelriechenden Bestandteilen befreit. H_2S aus den Roh- und Krackgasen wird zu H_2SO_4 oxydiert. Auch die schlechtesten Ölfraktionen können zur Feuerung in den Raffinerien verwendet werden. Pr.

Iliff, J. W., und R. B. Davis-Philadelphia, **Das Abblättern von Innenanstrichfarben unter Feuchtigkeitseinfluß.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1407, 1939.)

Einzelheiten über ein beheiztes und feucht gehaltenes, thermostatisch kontrolliertes Testhaus und die darin ausgeführten Versuchsverfahren werden gegeben. Zur Verhinderung des Abblätterns der Farbe unter Feuchtigkeitseinfluß ist zu sagen: Das Hinterlegen der angestrichenen Flächen mit Teerpapier hat nur eine beschränkt günstige Wirkung. Die Verhinderung der Luftzirkulation hinter den gemalten Flächen ist ungünstig. Innerhalb beschränkter Bedingungen ist die Abschließung der inneren von der äußeren Feuchtigkeit von Vorteil. Die Zuführung der Außenluft hinter die bemalten Flächen wirkt sehr günstig. Pr.

Iliff, J. W., und R. B. Davis-Philadelphia, **Das Abblättern von Hausanstrichfarben unter Feuchtigkeitseinfluß.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1446, 1939.)

(Fortsetzung der Arbeit ebenda 1407.) Wasser kann auf die Anstrichfilme einwirken durch Kondensation, durch direkte Berührung und durch das von außen her Hindurchgetriebenwerden. Die beiden ersten Vorkommnisse sind die häufigsten. In beiden Fällen wird das Versagen stark beschleunigt, wenn der Innenraum wesentlich wärmer ist als die Außenfläche. Meist tritt das Versagen erst auf, wenn das Holz annähernd mit Wasser gesättigt ist. Ist der Film unbeschädigt, so daß die Feuchtigkeit ebenso rasch austritt wie sie hereinkommt, so treten Fehler nicht auf. Von den gebräuchlichen Typen von Anstrichen besitzt aber keiner die nötige Durchlässigkeit, um Versager zu vermeiden. Neue biegsame Filme bilden Blasen; wird der Film starrer, so gehen die Blasen in Abblätterungen über. Streicht man neue Farbe über alte, so wird daher nur das Abblättern vorherrschen. Pr.

l) Brauerei- und Gärungsgewerbe.

Janke, A., und J. Holota-Wien, Techn. Hochschule, **Über das Stärkeverflüssigungsvermögen verschiedener Amylasepräparate.** (Wschr. Brauerei **56**, Nr. 21, 1939.)

Bei Diastase puriss. Merck (Malzamylase) liegt das Optimum für alle Temperaturen von 20 bis 50 °C bei p_H 5. Der Einfluß des p_H wird bei steigender Temperatur geringer. — Bei Takadiastase (aus Aspergillus oryzae) Optimum ebenfalls bei p_H 5. Während bei 20 °C der Azetatpuffer den stärkeren Viskositätsabfall lieferte, trat bei steigender Temperatur eine Verschiebung zugunsten des Phosphatpuffers ein. — Optimum bei Biolase und Superclastase (Amylase aus Bakterien) bei p_H 6,8. Phosphat scheint zu hemmen. — Viveral (aus Pankreas) hat bei allen Temperaturen ein enges Optimum bei p_H 7. R. E. Lg.

Krauss, G., und F. Harreis-Vaihingen a. F., Brauerei Rob. Leicht, **Über Bierschaum.** (Wschr. Brauerei **1940**, Nr. 1, 2, 3 u. 6.)

Die Einleitung bringt einen Überblick über das bisherige Schrifttum.

Emslander hatte angegeben, daß intensive Vergärung bzw. der damit verbundene rasche p_H-Abfall das Schaumvermögen schädigt. Wahrscheinlich hat er die Versuchsbedingungen in weiteren Grenzen verändert als bei den vorliegenden Nachprüfungen, die sein Ergebnis nicht bestätigten.

Blankfiltrierte Biere schäumten besser als leicht opalisierende. — Ultramikroskopisch lassen sich die Bierkolloide nicht erfassen.

Die Neigung zur Bildung von Oberflächenhäutchen steht in keinem klaren Zusammenhang mit dem Schäumvermögen. Es gibt auch schaumfähiges Bier, das keine Häutchen bildet.

Ließ man Schaum sich absetzen und wandelte man das Abgesetzte wiederholt in Schaum um, so reicherten sich darin die (mit Tannin fällbaren) Eiweißstoffe an. Schließlich scheiden sich Flocken aus, die bis zu 80 Proz. Eiweiß enthalten. — Beziehungen zwischen der Schaumfähigkeit und dem Gehalt an tanninfällbarem Eiweiß bestehen nicht. R. E. Lg.

m) Nahrungsmittelchemie.

Janke, A., J. Holota, E. Mischik und F. Sorgo-Wien, Technische Hochschule, **Untersuchungen über den schädlichen Stickstoff der Rüben und von Produkten der Zuckerfabrikation.** (Z. Wirtschaftsgr. Zuckerind. **89**, 379, 1939.)

Es sind Aminosäuren und verwandte Stoffe der Rübe, die bei der Saftreinigung nicht zerstört werden und die Kristallisation des Zuckers behindern, also melassebildend wirken. Die Formoltitration liefert die besten Auskünfte hierüber. — Die besonders bei der Untersuchung von Rübenpreßsäften oft auftretenden störenden Trübungen können durch Klärung mit Bleisulfat beseitigt werden. R. E. Lg.

Stout, L. E, und C. G. Ryberg jr.-St. Louis, Mo., **Syrup aus Topinamburstärke.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1451, 1939.)

In jeder Hinsicht ähnelt der Syrup und sein Herstellungsverfahren den Verhältnissen bei Maissyrup. Pr.

n) Wasser.

Wesly, W.-Ludwigshafen, **Die Gewinnung von kieselsäure- und härtefreiem Speisewasser.** (Chem. Fabrik **13**, 85, 1940.)

Das Rohwasser wird bei 97° mit $Ca(OH)_2$ und MgO von CO_2 und SiO_2 befreit, nach dem Filtern mit SO_2 neutralisiert und entgast und mit Wofatit (P-Harz) enthärtet. Ein wenig Ammoniumphosphat wird noch zugesetzt, um die letzte Härte auszuscheiden und Alkali zu binden. Das Wasser genügt den strengsten Anforderungen für die Speisung von Höchstdrucktrommelkesseln. Pr.

Splittgerber, A.-Charlottenburg, T. H., **Die chemischen Eigenschaften der im Wasser gelösten Kieselsäure und ihr Einfluß auf den Hochdruckkesselbetrieb.** (Chem. Fabrik **13**, 169, 1940.)

Im Schrifttum findet sich die Angabe, daß SiO_2 selbst in alkalischer Lösung sich als Gallerte ausscheiden und festbrennen kann. Das ist falsch: Ein Teil dieser SiO_2 scheidet sich aber als Resthärte mit eingespeisten Härtebildnern in Form von Kalk- bzw. Magnesium-

silikat teils als Stein, teils als Schlamm aus. Weitgehende Enthärtung des Wassers und Zusatz des steinverhütenden Phosphats vermindert das.

Als eigenartig wird ein Patent der Allis Chalmers Mfg. Co in Milwaukee erwähnt, nach dem Gegenwart von Wasserglas im Kesselwasser nicht nur keinen Kesselstein erzeugen, sondern vorhandenen sogar lösen soll. Das stützt sich angeblich auf die Beobachtung, daß Zusatz von kolloiden Metallen der Eisengruppe das Kesselwasser nicht nur völlig von Gasen befreit, sondern auch vorhandenen Kesselstein beseitigt. Diese kolloiden Metalle erfordern als Stabilisator Natriumsilikat. R. E. Lg.

Harlow, I. F.-Midland,Mich. (Dow Chemical Co.), **Abfallprobleme eines Chemiewerks.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1346, 1939.)

Salzlaugen werden in einem Teich gesammelt und dem Flußwasser nur in Zeiten hohen Wasserstandes zugeführt. Skrubberwasser aus Krackrückständen läßt man zur Entfernung übelriechender und farbiger Anteile in Teichen absitzen und führt sie dann nach Ersatz des verdampften Wassers in den Fabrikationsgang zurück. Chemikalien, welche Halogene, Halogenwasserstoffsäuren, SO_2 u. dgl. enthalten, werden soweit möglich bis zur Sättigung angereichert und dann ebenfalls für den betr. Prozeß nutzbar gemacht. Schwach phenolische Wasserlösungen werden über Sickerfilter und Absitzbecken geführt, in denen geeignete Sonderformen von Bakterien angesiedelt sind; sie werden dem Fluß zugeleitet, wenn mindestens 98 Proz. des Phenolgehalts zersetzt worden ist. Abfälle mit starkem Schwebestoffgehalt fließen durch Absitzbecken und geben hier ihren Feststoff ab, während die nötige Sauerstoffmenge aus der Luft aufgenommen wird. Pr.

Buswell, A. M.-Urbana, Ill., **Biologische Verfahren zur Abfallbehandlung.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1349, 1939.)

Praktisch alle organischen Abfälle außer den reinen Kohlenwasserstoffen lassen sich biologisch aufarbeiten. Aerobe Bakterien führen zur Oxydation und Ausfällung der Schwebestoffe. Durch anaerobe Bakterien in geschlossenen Behältern erzeugt man Methan und andere nutzbare Produkte; der Ablauf ist an organischer Substanz verarmt, aber meist noch gefärbt. Dies Verfahren eignet sich nur bei Abfallkonzentrationen von > 1 Proz.; es ist dann billiger als das aerobe Verfahren. Für weitgehende Aufarbeitung stärkerer Abwässer kann man nach dem anaeroben Verfahren vorbehandeln und anschließend das oxydative Verfahren folgen lassen. Pr.

Hoover, C. R.-Middletown, Conn., **Behandlung von Abwässern aus der Textilindustrie.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1352, 1939.)

Am besten ist die Kombination physikalischer, chemischer und biologischer Methoden. Zentrifugen dienen zum Auffangen von Ölrückständen in der Wollindustrie. Durch Dialyse kann man einen Teil des Ätzalkalis aus Kochern und Merzerisierapparaten zurückgewinnen. Zur Ausflockung arbeitet man am besten mit Schwermetallsalzen und anschließendem Kalkzusatz. Sind Öle oder Seifen zugegen, so kann man erst säuern und dann die p_H erhöhen (Kalkzusatz) und absitzen lassen. Durch biologische Verfahren, insbesondere mit Belüftung, teilweise auch durch anaerobe Gärung, kann man besonders dann brauchbare Ergebnisse erreichen, wenn Textil- und Haushaltsabwässer in geeigneter Weise gemischt werden. Pr.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Prockat, F.-Berlin, **Fragen aus der Theorie der Filtration.** (Chem. Apparatur **27**, 129, 1940.)

Übersicht über die Arbeiten der letzten 10 Jahre auf dem Gebiet der Flüssigkeitsfiltration. — Verwendet man Filtertücher, so wird bei feinen Trüben ein Einwandern der Feststoffe in das Filtermittel und eine Adsorption an die Fäden bestehen. Letztere Gefahr wird bei glatten Fasern wie Vinoflex verringert. Die Adsorption am Filtermittel spielt für die Abscheidung des Filterkuchens eine wichtige Rolle. Die Feststoffteilchen können um bis zu 2 Zehnerpotenzen kleiner sein als die Radien der Öffnungen der Filterunterlage. Pr.

Howe, H. E., und F. J. van Antwerpen, **Nutzbarmachung industrieller Abfallstoffe.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1323, 1939.)

Aufzählung zahlreicher Fälle, in denen Abfälle nutzbar verwertet werden, die früher die Gesundheit der Lebewelt beeinträchtigten; z. B. H_2SO_4 aus H_2S von der Erdöldestillation, Vanillin aus Sulfitablauge, synthetische Harze und Klebstoffe aus Abfall-Kasein, Kalisalze aus Zementstaub (Cottrell-Verfahren), Bausteine aus Flugasche, Lösungsmittel aus Abfällen der Petroleumindustrie, Furfurol aus Haferkleie, Celotex aus Bagasse. Pr.

Knowles, C. L.-New York (Dorr Co. Inc.), **Industrielle Abfälle vom Gesichtspunkt des Herstellers von Großapparaten.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1338, 1939.)

Jede Abfallverwertung erfordert ein individuelles Studium des Chemie-Ingenieurs. Eine Reihe typischer Beispiele mit guten Bildbeilagen veranschaulicht die Verwendung von z. B. Eindickern, Absitzbehältern, Klärkammern, Filtern, Flotationsapparaten, Digestoren und Belüftern für das Belebtschlammverfahren, Mischmaschinen. Pr.

Hatfield, M. R.-Cleveland, Ohio, **Flüssigkeitsdurchgang durch poröse Kohle.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1419, 1939.)

Die Arbeit bezieht sich auf die verschiedensten Porositätsgrade von Kohlefiltern, deren Kohleteilchen durch ein kohlenstoffhaltiges Bindemittel vereinigt sind; die Filter bestehen zu 99 Proz. aus C. Die Darstellungen sind aber von allgemeiner Bedeutung für die Gesetzmäßigkeit des Flüssigkeits- und Luftdurchgangs durch poröse Körper.

Es besteht ein Unterschied zwischen dem laminaren Durchfluß durch glatte Rohre und durch poröse Körper; dort ist der Geschwindigkeitsabfall über den ganzen Querschnitt gleichförmig, hier parabolisch. Der konstante Druckabfall ist daher beim porösen Medium proportional dem Querschnitt, bei glatten Rohren proportional dem Quadrate des Querschnitts. (Auf diesen Unterschied wiesen schon C. Padovani und G. Monti hin, Acqua e gas **22**, 43, 1933; G. Chim. ind. appl. **15**, 331, 1933. — Ref.). Der Übergang von der laminaren zur turbulenten Strömung ist im Falle poröser Medien langsamer als im Falle von glatten Rohren. Der Überblick über die Durchflußbeziehungen geschieht am besten durch die bilogarithmische graphische Darstellung des dimensionslosen Reynolds-Kriteriums $D \cdot V_S \cdot \varrho/\mu$ gegen einen Reibungsfaktor $D \cdot g \cdot \Delta P/2\varrho \cdot L \cdot V_S^2$, worin bedeuten:

D = ø und L = Länge (Dicke) des porösen Körpers,
g = Gravitationskonstante,
ΔP = Druckabfall,
V_s = Durchflußgeschwindigkeit/Querschnitt,
ϱ = Dichte der Flüssigkeit,
μ = Viskosität derselben.

Nach einer Diskussion der Korrekturen, die für die Berechnung der mittleren Porenweiten aus den Daten des Hagen-Poiseuille'schen Gesetzes erforderlich sind, verwendet Verf. folgende Formel für diesen Wert:

$$\frac{\pi L}{20}\sqrt{\frac{32Q\cdot z}{K\cdot p\cdot t}},$$

worin bedeuten:
Q = durchgehendes Flüssigkeitsvolumen in der Zeit t,
p = Überdruck,
K = Porenvolumen,
z = absolute Viskosität in Zentipoisen.

Die untersuchten Kohlefilter wiesen hiernach mittlere Porendurchmesser im Bereich zwischen 0,5 und 20 μ auf. Das Porenvolumen („effektive Porosität") betrug bei den engsten Sorten 36 bzw. 42 Proz., bei allen anderen 48 Proz. (ist also viel höher als z. B. bei gesinterten Glasfiltern. — Ref.). Die Frage, wie die „Porosität" bei Durchflußmessungen zu berücksichtigen ist, wird diskutiert, und Verf. entscheidet sich für den Korrekturfaktor nach J. Chalmers, D. B. Taliaferro und E. L. Rawlins (Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. **98**, 375, 1932), wonach man in die Reynolds-Formel statt V_s einen Wert V_m einsetzt, der sich ergibt, wenn man V_s durch die „Porosität" (Porenvolumen) dividiert. Es haben sich dabei im Bereich der laminaren Strömung sehr befriedigende Werte ergeben. Die Kurve, zu deren Konstruktion Messungen aus 2000 Versuchen vorlagen, und die man, wie oben bemerkt, aus den Logarithmen des Reynolds-Kriteriums gegen den Reibungsfaktor darstellte, verlief im ganzen laminaren Bereich gerade und nach einer Unstetigkeit beim Übergang zur turbulenten Strömung innerhalb dieser wieder gerade. Dabei änderten sich unter Wechsel des durchströmenden Mediums im Bereich zwischen Luft und Glyzerin die Dichte im Verhältnis 1 bis 1140, die Viskosität 1 bis 31 000; bei den Filtern wechselte die Dicke der Platte zwischen 1 bis 5 und die Porenweite von 1 bis 40. Der Druckwert wurde im Verhältnis 1 bis 214 gewechselt, und unter allen diesen Verhältnissen änderte sich V_s im Bereich 1 bis 600 000. Unter diesen Umständen ist das obige Resultat sehr befriedigend. — Die Apparate für die Durchlaufmessungen mit Luft und mit Flüssigkeiten sind nach der Beschreibung nicht wesentlich anders als die sonst benutzten. — Zur Bestimmung des Gesamtaußenvolumens der Filterplatten wurden die Filter nach Imprägnierung mit einem herauslösbaren, in den Poren erhärtenden Stoff oberflächlich poliert, um die natürliche rauhe Oberfläche zu entfernen. Die Bestimmung der Porosität erfolgte nach dem Verfahren von E. W. Washburn und E. N. Bunting (J. Amer. ceram. Soc. **15**, 112, 1922). Dieses beruht auf dem Aufnahmevermögen des Filters, das sich in einem evakuierbaren Meßraum befindet, für Luft oder H_2, wobei der Druckabfall durch manometrische Differenzablesung bestimmt wird. Die Messung der mittleren Porenweite erfolgt wie bekannt nach dem Hagen-Poiseuille'schen Gesetz. Die Wahl der Flüssigkeit richtete sich nach der Porengröße: Wasser für die feinsten, Glyzerin für die gröbsten Filter. Die Zähigkeitsmessungen wurden im Höppler-Viskosimeter durchgeführt. Pr.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Küster, E.-Gießen, Bot. Inst., **Vitalfärbung von Pflanzenzellen.** (Botan. Review **5**, 351, 1939.)

Kurze Zusammenfassung des gesamten Gebietes. Darin auch Einfluß der Vitalfärbung auf Permeabilität, Atmung, Vakuolenkontraktion. Auch die anscheinend harmlosen Vitalfärbungen scheinen mit toxischen Wirkungen verbunden zu sein. R. E. Lg.

Tonutti, E., **Zur Biologie des Vitamins C.** (Verh. anat. Ges. **1938**, 81.)

Im Gegensatz zu Adrenalin, Glutathion, Zystin und Kreatin wirkt Askorbinsäure auch auf eine angesäuerte $AgNO_3$-Lösung reduzierend. Deshalb sei letztere als ein spezifisches Reagens anzusprechen.

[Diese Spezifität wird von C. Caruso, Protoplasma **31**, 489, 1939, bezweifelt. In einzelnen Fällen bleibt die Reaktion dann aus, wenn Belichtung fehlt.] R. E. Lg.

Hintzsche, E.-Bern, Anat. Inst., **Die Verteilung anorganischer Stoffe im Nervengewebe.** (Z. mikrosk.-anatom. Forschg **46**, 203, 1939.)

Ergebnisse 8jähriger Forschung an Aschepräparaten nichtentfetteter Gefrierschnitte. Ca und K findet sich regelmäßig im Zytoplasma der Nervenzellen. Deren Kerne enthalten gewöhnlich wenig Ca und fast kein K. Nur das Kernkörperchen ist reicher an Ca. Der Achsenzylinder der Nervenfaser enthält Ca und K. In den Nissl-Schollen ist Ca erhöht. Die nicht seltene Häufung des Ca an der Oberfläche des Neuriten und im Neurilemm wird gedeutet im Sinne der Grenzfunktion des Ca. Die Lage der Ranvierschen Einschnürungen ist nur durch die Abnahme des Querschnittes gekennzeichnet, nicht durch anderen Aschegehalt.

Beim Vergleich mit dem angeblich lokalisierten chemischen Nachweis nach dem Verfahren von Mac Callum zeigt sich weniger deutlich die Anhäufung der Asche entlang oder in der Kernmembran. Hintzsche führt das auf eine Wirkung der Fixationsflüssigkeit bei Mac Callum zurück. [Von anderer Seite ist auf Verlagerungen beim chemischen Umsatz im gallertigen Medium hingewiesen worden.] R. E. Lg.

Hintzsche, E.-Bern, Anat. Inst., **Die Aschеverteilung in der normalen Aortenwand.** (Z. mikr.-anat. Forschg **45**, 531, 1939.)

In den Aschebildern ist der Kalk angereichert in den Schichten der Muskulatur und des kollagenen Bindegewebes. Die dazwischen liegenden elastischen Membranen sind kalkfrei. Die für die Arteriosklerose wichtige Frage, wie lange letzteres sich erhält, ist noch zu erforschen. R. E. Lg.

Graffi, A., und H. Maas-Frankfurt a. M., Staatsinst. f. exp. Ther., **Über die Eignung des Benzpyrens zur Fluoreszenzmikroskopischen Untersuchung fett- und lipoidreicher Strukturen in lebenden Zellen und Mikroorganismen.** (Arb. Staatl. Inst. exp. Ther. **39**, 21, 1940.)

Benzpyren konnte den Zellen beigebracht werden in einer Glyzerin-Serum-Lösung. Bei seiner sehr geringen Löslichkeit in Wasser und seiner hohen Löslichkeit in Lipoiden und Fetten zeigt es letztere durch seine starke Fluoreszenz an. Auf dem dunkelblauen Grund

des Protoplasmas erscheinen grell gelb die darin eingelagerten resorptiven oder degenerativen Lipoid- und Fetttröpfchen sowie die lipoidhaltigen Sekretgranula. Feinste präformierte Zellgranula, die etwas matter, meist hellblau aufleuchten, werden als Mitochondrien angesprochen. Im Zellkern erscheint nur das Kernkörperchen matt hellblau, häufig auch seine Membran. Es bestehen demnach Ähnlichkeiten mit der (ebenfalls lipoidbedingten) Färbung durch Rhodamin B. R. E. Lg.

Funck, E., **Über den Ersatz von Agar-Agar durch Pektin bei bakteriologischen Arbeiten.** (Klin. Wschr. **16**, 1546, 1938.)

Reines Pektin ist dazu geeignet, nicht aber Opekta, da es anscheinend Konservierungsmittel enthält. R. E. Lg.

Kühnel, E.-Plauen, Sächs. Zellwolle A. G., **Versuche zur Sichtbarmachung der inneren Struktur von Zellulosefasern durch Einlagerung von Fremdstoffen.** (Kunstseide Zellwolle **1940**, 3 u. 38.)

Behandlung der mit verschiedenem Streckungsgrad gesponnenen Kunstfasern mit Silberoxyd-Ammoniak. Dann Reduktion mit Amidol, dem als Schutzkolloid Gummiarabikum zugesetzt ist. Oder Verwendung einer entsprechenden Goldverbindung und Reduktion mit angesäuertem Formalin. (In beiden Fällen Vorsicht wegen der Möglichkeit der Entstehung des explosiven Knallsilbers bzw. Knallgoldes!) Nach Trocknung bei 105° C Einbettung in ätherisches Nelkenöl. Bei der Beobachtung im Dunkelfeld findet man die kolloiden Ablagerungen von kolloidem Ag bzw. Au an den Störungsstellen der Zellulosegitter. [Vgl. dazu O. Kratky!]

Einlagerung von $BaSO_4$ ist möglich, wenn man die Faser erst in einem Gemisch von $Ba(OH)_2$ und NaOH quellen läßt. Dann folgt H_2SO_4 mit einem Schutzkolloid. Es sind natürlich alle Mittel zu vermeiden, welche die analytische Chemie anwendet, um eine möglichst grobkörnige Form des $BaSO_4$ zu erzielen.

Einlagerung von kolloidem Schwefel gelingt, wenn die Quellung der Faser in NaOH mit einem Gehalt an Alkalipolisulfid vorgenommen wird. Dann folgt irgendeine Säure. R. E. Lg.

Levi, G.-Bologna, **Eine neue Methode zur Befestigung von Zelloidin in Serienschnitten an Gläsern.** (Z. wiss. Mikroskopie **54**, 406, 1938.)

Die Schnitte kommen aus 96proz. Alkohol auf Glas, auf dem sie mit Filtrierpapier angedrückt werden. Dann über eine Mischung aus 1 Teil Alkohol und 4 Teilen Äther, deren Dampf sie erweicht. Dann in 96proz. Alkohol, in dem sie ihre Klebrigkeit wieder verlieren, dann in Wasser, Farbbäder usw. E. R. Lg.

Bugyi, Bl., **Reinheitsprüfung der histologischen Farbstoffe.** (Z. wiss. Mikroskopie **55**, 198, 1938.)

Erkennung von Verunreinigungen durch Kapillaranalyse. Dabei wird die Nutzanwendung auf die histologische Färbung von der falschen Vorstellung beherrscht, daß die Kapillaranalyse etwas über die Diffusionsfähigkeit aussage. [Die gleiche falsche Vorstellung beherrscht auch die „histologische Diffusionsfärbung" von G. Kiszely und Bl. Bugyi, ebenda **55**, 123, 1939.] R. E. Lg.

Hofmeister, L.-Wien, Pflanzenphysiol. Univ.-Inst., **Studien über die Permeabilität vital gefärbter Pflanzenzellen.** (Z. wiss. Mikroskopie **55**, 393, 1938.)

Nach mäßiger Anfärbung der Zellen von Elodea canadensis mit Neutralrot kann man eine kleine Steigerung der Permeabilität für Glyzerin und Harnstoff beobachten. Stärkere Färbung, besonders wenn sie zur Ausscheidung in Körnchenform im Zellsaft führt, vermindert dagegen die Permeabilität beträchtlich. Methylenblau führt auch schon bei geringer Anfärbung zu einer Verminderung der Permeabilität. Solange Permeabilität feststellbar ist, sind die Zellen lebend und nicht merkbar geschädigt. R. E. Lg.

Sylvén, B.-Stockholm, Radiumhemmet., **Experimentelle Beiträge zur Kenntnis der Färbung mit Muzikarmin nach P. Mayer.** (Z. wiss. Mikroskopie **55**, 462, 1938.)

Für das 1896 eingeführte Verfahren fehlte noch eine Deutung. — Gibt man soviel Säure zu einer Lösung von Aluminiumkarminat, daß man unter p_H 4,0 kommt, so hört das Färbevermögen auf. Oberhalb p_H 7,0 beginnt Chondroitonschwefelsäure und Mukoitinschwefelsäure sich zu lösen. Die Färbung kommt dem Aluminiumkarbinat und nicht der Karminsäure zu. Diese Mukoproteine verdanken ihre Färbbarkeit ihren sauren Eigenschaften. R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Heisig, G. B.-Minneapolis, Inst. Technol., **Die Wirkung von Radiumemanation auf Polymethylene.** (J. physic. Chem. **43**, 1207, 1939.)

Durch die aus der Emanation freiwerdende α-Strahlung werden das gasförmige Zyklobutan und Zyklobuten zu Flüssigkeiten polymerisiert. R. E. Lg.

Bücherbesprechungen.

Kurzes Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Von Prof. Dr. Gerhart Jander und Dr. Hans Spandau. X, 436 Seiten mit 106 Abbildungen. (Berlin 1940, Verlag Julius Springer.) Preis brosch. RM 6.60, geb. RM 7.50.

Das vorliegende „Kurze Lehrbuch der Anorganischen Chemie", das aus der Experimentalvorlesung des Verf. entstanden ist, unterscheidet sich von den bisherigen Werken auf diesem Gebiete bezüglich der Stoffeinteilung ganz wesentlich. Es werden Kohlenstoff und seine einfachsten Verbindungen sowie die wichtigsten Metalle in einem allgemeinen Übersichtskapitel gleich nach der Besprechung des Wassers, des Wasserstoffes, des Sauerstoffes, des Stickstoffs der Luft und einiger wesentlichen Grundtatsachen behandelt. Erst dann folgt die Besprechung der Halogene, Chalkogene, der Stickstoffgruppe und der einzelnen Metalle, wobei das periodische System der Elemente als ordnendes Prinzip der Stoffeinteilung zugrunde gelegt wird.

Die vom Verf. in der Einleitung angegebenen Gründe für diese Stoffeinteilung sind an und für sich einleuchtend (die enorme Wichtigkeit des Kohlenstoffs und der Metalle, ferner die Tatsache, daß diese Stoffeinteilung für die Behandlung der Begriffe Säure — Base — Salz eine breitere Grundlage als die übliche abgibt). Nach Ansicht des Ref. muß aber erst die Erfahrung an den verschiedenen Unterrichtslaboratorien zeigen, ob die beiden Abschnitte über Kohlenstoff und Metalle am Anfang des Lehrbuches in mancher Hinsicht für den Anfänger vielleicht doch etwas schwierig sind, für jene, die sehr gute physikalische und chemische Schulkenntnisse mitbringen, sicherlich nicht.

Besonders hervorzuheben am Werke sind die klare, anschauliche und verhältnismäßig breite Herausarbeitung der Grundbegriffe. Diese sind in zahlreichen besonderen Kapiteln sehr übersichtlich entwickelt, so daß das Buch dem Anfänger, auch dem Chemiker, und nicht nur dem Mediziner, Naturwissenschaftler usw. zu empfehlen ist.

Von großem Interesse werden besonders die letzten Kapitel (80 Seiten) sein, die den Zweck haben, nach Schaffung einer soliden Grundlage auf elementare Weise in die vielseitigen Probleme und Arbeitsgebiete der modernen anorganischen Chemie einzuführen. Es seien nur die folgenden Abschnitte genannt: „Komplexverbindung und Koordinationslehre", „Oxydhydrate und Hydroxyde", „Reaktionen im festen Aggregatzustand", „Wasserähnliche anorganische Lösungsmittel", „Der kolloide Verteilungszustand der Materie", „Intermetallische Verbindungen, intermetallische Phasen" usw.

F. Fehér (Dresden).

Die exakten Methoden der Mikromaßanalyse. Von Dipl.-Ing. Josef Mika. (Die chemische Analyse, herausgegeben von Prof. Dr. Wilhelm Böttger. XLII. Bd.) XII, 180 Seiten mit 19 Abbildungen und 4 Tabellen. (Stuttgart 1939, Ferdinand Enke.) Preis brosch. RM 18.—, geb. RM 19.60.

Das vorliegende Buch füllt insofern eine Lücke in unserem mikroanalytischen Schrifttum aus, als hier erstmalig die Mikromaßanalyse zusammenfassend als selbständiges Werk zur Darstellung gelangt, während bisher diese Methoden immer nur im Rahmen der gesamten Mikroanalyse behandelt worden sind. Ebensowenig wie in der übrigen Mikroanalyse kommt man auch hier durch bloße Verkleinerung der üblichen Makromaßanalyse zu brauchbaren Mikromethoden. Auf Grund umfassender eigener Erfahrungen behandelt der Verf. zunächst die theoretischen Grundlagen dieser Methodik und arbeitet die jeweiligen Vor- und Nachteile der verschiedenen Wege zur Bestimmung des Titrationspunktes bei der Farbindikation, der potentiometrischen und der konduktometrischen Indikation klar heraus. Die zur Durchführung dieser Methoden erforderlichen Hilfsmittel, Maßflüssigkeiten und Meßgeräte werden einer strengen Kritik unterworfen. Unter Hinweisen auf die Fehler bisheriger Einrichtungen wird eine Apparatur entwickelt, die mit einfachsten Hilfsmitteln zuverlässige Ergebnisse gewährleistet.

Der spezielle Teil behandelt — 72 Seiten umfassend — anschließend die Anwendungen der bisher besprochenen Grundsätze bei den verschiedenen Aufgaben der Mikromaßanalyse. Für die Hauptanwendungsgebiete, wie Neutralisationsanalyse, Oxydations- und Reduktionsanalyse und die Komplexbildungs- und Fällungsanalyse werden die drei Indikationsarten an Hand besonderer Beispiele in allen Einzelheiten kritisch betrachtet. Das Buch gibt eine Fülle von Anregungen und Hinweisen, die für den Mikroanalytiker Voraussetzungen für eine erfolgreiche Arbeit sind, aus denen aber auch der Makroanalytiker noch vieles lernen kann, wenn es ihm um die Verfeinerung seiner Arbeitsweise zu tun ist.

Max Boëtius (Dresden).

Elektrochemisches Praktikum. Von Prof. Dr. Dr.-Ing. Erich Müller, Dresden. Mit einem Begleitwort von Dr. Dr.-Ing. e. h. Fritz Foerster †, Dresden. 5. veränderte Auflage. XVI, 276 Seiten, mit 90 Abbildungen, 5 Skizzen und 31 Schaltungsskizzen. (Dresden und Leipzig 1940, Verlag von Theodor Steinkopff.) Preis geb. RM 10.—.

Die Neuauflage der bewährten Praktikumsanleitung von Erich Müller zeigt ein besonders begrüßenswertes Merkmal: neben der bis auf eine Ausnahme unveränderten Zahl und Auswahl von Übungsaufgaben sind die theoretischen Grundlagen der Versuche wesentlich erweitert. In den bisherigen Auflagen war der Studierende jeweils auf das Lehrbuch von Fritz Foerster verwiesen, um sich den Stoff auch theoretisch zu erarbeiten: ein Verfahren, das erfahrungsgemäß im Übungsbetrieb mit Schwierigkeiten verbunden ist. Gerade in der heutigen Zeit, die intensivste Hingabe von Lehrer und Schüler an den Übungsstoff verlangt, muß deshalb in dieser Neubearbeitung eine nicht hoch genug einzuschätzende Erleichterung des Übungsbetriebes gesehen werden, die zweifellos zu einer Vertiefung des Erfolgs der Praktikumsarbeit führt.

Einen Wunsch glaubt der Ref. noch aussprechen zu dürfen: Für eine zweifellos wieder notwendig werdende Neuauflage dürfte vielleicht in Erwägung zu ziehen sein, ob nicht einige weitere Aufgaben in den Übungsgang einzubauen sind, die dem Studierenden die Grundlagen für solche elektrochemische Methoden nahebringen, die in der Praxis steigende Bedeutung erlangt haben. Gedacht ist vor allem an das Arbeiten mit dem Röhrenvoltmeter und dem Polarographen sowie eine Aufgabe, die die Erscheinung der Elektrophorese dem Verständnis nahebringt. Auch die Anwendung von Potentialmessungen, z. B. auf korrosionschemische Fragen — wie etwa bei der interkristallinen Korrosion von V2A-Stahl — könnte das Praktikum noch stärker beleben und nützlich gestalten.

Im übrigen ist das „Elektrochemische Praktikum" von E. Müller ein Buch, das sich im Lauf von fast drei Jahrzehnten zu sehr als vorbildliche Einführung in Theorie und Methodik der Elektrochemie bewährt hat, als daß es nochmals einer besonderen Empfehlung bedürfte. Es wird seinen traditionellen Platz in den physikalisch-chemischen Übungen behalten.

A. Schneider (Stuttgart).

Physiologisches Praktikum. Teil I: **Physiologisch-Chemisches Praktikum.** Von Geh. Med.-Rat Prof. Dr. E. Abderhalden-Halle a. d. S. 4. völlig umgearbeitete Auflage. VII, 88 Seiten, mit 70 Abbildungen. (Dresden und Leipzig 1940, Verlag von Theodor Steinkopff.) Preis kart. RM 3.—.

Das Physiologische Praktikum von Abderhalden, das seit einiger Zeit vergriffen war, umfaßte bisher sowohl den mehr physikalisch ausgerichteten (allgemein-physiologischen) wie auch den physiologisch-chemischen Teil der für den Mediziner vorgeschriebenen physiologischen Übungen. Die neue Auflage erscheint, entsprechend der in Deutschland nahezu allgemein durchgeführten Unterteilung der physiologischen Übungen, in zwei gesonderten Teilen, von denen der erste als physiologisch-chemisches Praktikum nunmehr vorliegt. Das Büchlein bringt auf geringem Raum einen überaus reichen Inhalt und zeugt eindrucksvoll von der großen Lehrerfahrung seines Verfassers. Das Arbeiten nach den knappen, sehr klaren Anleitungen wird durch zahlreiche vorzügliche Abbildungen der wichtigsten Apparaturen wesentlich erleichtert. — Die ersten Kapitel des Büchleins enthalten Erörterungen über die allgemeinen Methoden

beim chemischen Arbeiten sowie über Protokollführung. Es folgen Anleitungen über den qualitativen Nachweis der wichtigsten anorganischen Bestandteile. Ein weiteres Kapitel bringt den qualitativen Nachweis stickstofffreier und stickstoffhaltiger organischer Verbindungen, wobei die letzteren in ninhydrinpositive und ninhydrinnegative unterteilt sind. Besonders zu begrüßen ist eine kurze Zusammenstellung einfach auszuführender Versuche zum qualitativen Nachweis von Vitaminen. Ihr schließen sich Besprechungen wichtiger quantitativer Methoden der physiologischen Chemie sowie einige Beispiele zur Gewinnung organischer Verbindungen durch Synthese und Hydrolyse an. E. Wöhlisch (Würzburg).

Logarithmische Rechentafeln. Laboratoriums-Taschenbuch für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker. Von W. F. Küster. Neu bearbeitet von Prof. A. Thiel-Marburg. 46.—50. verb. u. vermehrte Auflage. 278 Seiten. (Berlin 1940, Verlag Walter de Gruyter & Co.) Preis kart. RM 7.80.

Es ist dem Herausgeber tatsächlich gelungen, auch in dieser Auflage noch weitere Verbesserungen des altbewährten Werkes zu erreichen, selbst an der fünfstelligen Logarithmentafel wurde durch Anbringung eines besonderen Index am oberen Rand eine Erleichterung beim Aufschlagen geschaffen!

Die Atomgewichte entsprechen der Tabelle für 1939, dementsprechend wurde C = 12,010 gesetzt. Auf organische Reagenzien als Fällungsmittel ist in weiterem Umfang Rücksicht genommen.

Weitere Veränderungen entsprechen den Din-Normblättern und den Festsetzungen des AEF. Eine wünschenswerte internationale Sprachnormung versucht der Herausgeber durch Vorschlag des Wortes Bathmometrie für Stufenmessung, Pehamessung . ., das er auch schon in seiner vor kurzem erschienenen Absolutkolorimetrie verwendet hat.

H. Sirk (Wien).

Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode. Von Prof. Dr. chem. M. Straumanis und Dr. chem. techn. A. Ievins. IV, 106 Seiten mit 36 Abbildungen. (Berlin 1940, Verlag Julius Springer.) Preis brosch. RM 9.60.

Die Verff. haben in den Jahren 1933—1939 im Röntgenstrahllaboratorium der Universität Riga eine Methode zur Bestimmung der Gitterkonstanten mittels Röntgenstrahlen entwickelt, die eine Genauigkeit von mindestens 0,00005 Proz. aufweist. Für das Verfahren ist an anderer Stelle von Halla und Mark die Bezeichnung „asymmetrische Methode" vorgeschlagen worden, weil die erhaltenen Präzisionsaufnahmen ein asymmetrisches Aussehen zeigen. Die Erhöhung der Genauigkeit ist nicht zuletzt einer besonderen Art der Einlegung des Filmes zu verdanken. Das vorliegende Büchlein gibt nun eine genaue experimentelle Anweisung mit ausführlich durchgerechneten Beispielen sowie Konstruktionsangaben, die für alle diejenigen gedacht ist, die sich der neuen Methode bedienen wollen, und die sich ein mühseliges Nacherfinden der verschiedenen Einzelheiten ersparen wollen. Das Buch wendet sich daher an einen engen Kreis von Fachgenossen, darf aber darüber hinaus auch das Interesse all derer beanspruchen, die neu auf dem Gebiet der Strukturbestimmung zu arbeiten beabsichtigen.

H. Teichmann (Dresden/Berlin).

Präzisionsmessungen von Kapazitäten, dielektrischen Verlusten und Dielektrizitätskonstanten. Von Reg.-Rat Dr. Erich Blechschmidt. (Verfahrens- und Meßkunde der Naturwissenschaft Heft 2.) VII, 116 Seiten mit 62 Abbildungen. (Braunschweig 1940, Verlag Friedrich Vieweg & Sohn.) Preis brosch. RM 7.80.

Das Büchlein ist in erster Linie für den technischen Physiker und Ingenieur bestimmt und gibt eine knappe, ausgezeichnete Darstellung der im Prüffeld und Laboratorium bei der Präzisionsbestimmung von Kapazitäten und Verlustwinkeln auftretenden Fragen. Der 1. Abschnitt gibt eine Zusammenstellung von Formeln und Tabellen der DK- und Verlustwinkel-Werte (einschl. aller neuen keramischen Werkstoffe). Der 2. Abschnitt gibt einen Überblick über die verschiedenen Formen der Normalkapazitäten. Der 3. und Hauptabschnitt bringt die Meßmethoden. Ausgehend von einer Darstellung der Meßprinzipien werden die verschiedenen Brückenanordnungen eingehend behandelt, wobei jeweils auf praktisch-meßtechnische Feinheiten und Besonderheiten ausführlich eingegangen wird. Besonders aus diesen Seiten spricht die reiche Erfahrung des Verf. und des Laboratoriums der PTR. Das Gebiet der Hochfrequenz- und Ultrahochfrequenzmessung findet nur kurze Erwähnung.

H. Schaefer (Frankfurt a. M.).

Die Chemie der Kampfstoffe. Von Dr. Mario Sartori. Aus dem Italienischen übersetzt von Dr. Hans Klumb-Berlin. Mit einem Vorwort von Prof. Guido Bargellini. VIII, 377 Seiten mit 20 Abbildungen. (Braunschweig 1940, Verlag Friedrich Vieweg & Sohn.) Preis brosch. RM. 22.—, geb. RM 23.60.

Vor 5 Jahren ist die deutsche Übersetzung der 1. Auflage des Buches von Sartori erschienen; jetzt ist auch die 2. Auflage wieder von Hans Klumb ins Deutsche übertragen worden. Die Anordnung des Stoffes ist im allgemeinen dieselbe geblieben, der Stoff selbst aber ist nicht unwesentlich vermehrt worden, so daß sich die Seitenzahl des Buches von 259 auf 377 erhöht hat. Hinzugekommen ist ein zusammenfassendes Kapitel über die physiologischen Eigenschaften der chemischen Kampfstoffe, die in der 1. Auflage nur gelegentlich erwähnt wurden; unter den besprochenen Stoffen sind Säurechloride, Fluor- und Selenverbindungen neu aufgenommen und die halogenierten Nitrokörper wesentlich ausführlicher als früher behandelt worden; die übrigen Kapitel wurden nach der neueren Literatur ergänzt.

Das Buch hat also seinen Charakter gewahrt. Es ist in der Hauptsache für Chemiker geschrieben, und zwar für solche, die sich nicht nur über die praktisch angewandten chemischen Kampfstoffe, sondern allgemein über solche Verbindungen hinsichtlich ihrer — auch technischen — Darstellung, ihre Eigenschaften sowie ihres Nachweises orientieren wollen, die als Gift- oder Reizstoffe überhaupt in Betracht kommen können.

Durch diese weitere Zielsetzung wirkt das Buch anregend, und es wird daher auch in der neuen Form, wie schon bei der Besprechung der 1. Auflage gesagt wurde, ein wertvolles Hilfsmittel zum Studium der Chemie der Kampfstoffe sein.

W. Steinkopf (Dresden).

Die Böden. Ihre Entstehung, Zusammensetzung und Einteilung. Eine Einführung in die Bodenkunde. Von Gilbert Wooding Robinson, M. A. Ehemaliger Scholar of Gonville and Caius College, Cambridge. Professor der Agrikulturchemie am University College von North Wales, Bangor. 3. Auflage. Ins Deutsche übersetzt von Dr. A. Jacob. XIX, 499 Seiten mit 17 Abbildungen und 5 Tafeln. (Berlin 1939, Verlagsgesellschaft für Ackerbau G. m. b. H.) Preis geb. RM 16.—.

Das im letzten Jahr erschienene Werk von G.W. Robinson bedarf eigentlich keiner besondern Empfehlung mehr. Dem Bodenkundler ist der Autor als ausgezeichneter Fachmann bekannt. Herr A. Jacob (Berlin) übersetzte die 3. Auflage des englisch geschriebenen Buches in die deutsche Sprache. Wir sind dem Übersetzer für die mustergültige Arbeit zu Dank verpflichtet. Die Übersetzung behielt die ursprüngliche Robinson'sche Note.

Das klar und faßlich geschriebene Buch will eine Einleitung in die weitschichtigen Probleme der Bodenkunde sein. Man erwarte daher keine Detailabhandlungen bestimmter Fragen. Den Zweck einer guten Einführung wird das Werk zweifellos erfüllen. Die nachstehende Übersicht über die behandelten Kapitel zeugt von der weiten Fassung des Stoffes:

Allgemeiner Überblick über die Zusammensetzung des Bodens. Die bodenbildenden Prozesse. Der Tonkomplex. Basenaustausch und andere Reaktionen des kolloiden Komplexes. Die organische Substanz des Bodens. Allgemeine physikalische Eigenschaften des Bodens. Wasserhaushalt des Bodens. Böden der podsoligen Gruppe. Tschernoseme und verwandte Gruppen. Grundwasserböden, einschließlich Moore. Salz-, Alkali- und Solotiböden. Böden der feuchten Tropen und Subtropen. Mit kalkhaltigem Material verbundene Böden. Einteilung der Böden. Die Geographie der Böden. Bodenkartierung. Bodenuntersuchung. Böden, Pflanzenwachstum und Landwirtschaft.

Dem deutschsprachigen Leser fällt die reiche, wenn auch einseitige Verwendung englischer und amerikanischer Literatur auf. Ich buche dies als Vorteil des Robinson'schen Buches, da zahlreiche, vorwiegend mit dem kontinentalen Schrifttum vertraute Bodenkundler dadurch ohne große Mühe mit den überseeischen Publikationen bekannt werden.

Dem Buch ist eine weite Verbreitung unter den Fachkollegen, den Land- und Forstwirten, Botanikern, Geographen und Geologen zu wünschen. Die drucktechnische Ausstattung durch den Verlag ist rühmenswert. H. Pallmann (Zürich).

Chemie der organischen Kunststoffe. Von Dr. Wilhelm Huntenburg. VI, 100 Seiten. (Leipzig 1939, Verlag Joh. Ambr. Barth.) Preis brosch. RM 4.50.

Die Chemie der Kunststoffe in gedrängter Kürze so darzustellen, daß nur mit Kenntnis der Grundlagen der Chemie der Lernende sich den Stoff leicht aneignet, der Fortgeschrittene die großen Linien erkennen kann, war das Ziel des Verf. So entstand ein kleines Lehrbuch, das sich im allgemeinen Teil (22 Seiten) eingangs wie ein Repetitorium liest, aber bald zu den besonderen Begriffen übergeht. Im speziellen Teil wird unterschieden zwischen Kunststoffen aus zersetzten Lebewesenstoffen, besonders Kohle, und solchen aus frischen Lebewesenstoffen. In die erste Gruppe fallen die Kondensationsprodukte aus Harnstoff, aus Phenolen, die Karbonylharze und Polysulfidkunststoffe, ferner die Polymerisationskunststoffe aus Äthylen und Butadien. In der zweiten Gruppe finden wir Kautschuk und Chlorkautschuk, Alkydharze, Kunststoffe aus Kohlehydraten (Zellulose und ihre Ester und Äther) sowie Kunststoffe aus Eiweiß. Den Abschluß bildet eine Zusammenfassung der chemischen Voraussetzungen für die Kunststoffbildung und eine Zeittafel, beginnend mit Lüdersdorff's Beobachtung der Vulkanisation des Kautschuks durch Schwefel 1832 und endend mit der Polymerisation von Akrylverbindungen durch Röhm & Haas 1928. Das Sachverzeichnis ist bemerkenswert vollständig.

Das wesentlichste Kennzeichen des Büchleins ist die Vollständigkeit, mit der trotz aller Kürze die wichtigsten Tatsachen und Erkenntnisse wiedergegeben werden, und die strenge sachliche Kritik, die dabei angewendet wird. Insbesondere werden die Begriffe für den strukturellen Aufbau großmolekularer Verbindungen klar umrissen, auch neue Vorschläge gemacht, wie Unrichtigkeiten der bisherigen Ausdrucksweise zu vermeiden sind. So heißt es, daß die Zellulose statt als „hochpolymere Verbindung" besser bezeichnet würde als „großmolekulare gleichgruppige Verbindung", zumal „die Zellulose, soweit wir sehen, nicht durch Polymerisation, sondern durch (kontinuierliche) Kondensation entsteht". Möge dies eine Beispiel zeigen, daß man das wohlfeile, mit größter Sorgfalt (kaum Druckfehler geschweige denn sachliche Fehler!) bearbeitete Buch dem Studierenden und Chemiker sehr empfehlen kann, dem größere Spezialwerke nicht bis in die neueste Zeit (Ende 1938) den hier gebotenen klaren Überblick zu geben vermögen über das heute in raschem Fortschritt befindliche Sondergebiet „Kunststoffe", zumal dies in den Lehrbüchern der Chemie noch keinen Platz gefunden hat.
W. Röhrs (Berlin).

Faserstoffe. Von Dr. Karin Windeck-Schulze. (Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Bücherei, Band 34.) Herausgegeben von Oberschulrat Dr. E. Wasserloos und Oberstudiendirektor Dr. Georg Wolff. 132 Seiten mit 84 Abbildungen und 9 Tabellen. (Frankfurt a. M. 1940, Verlag Otto Salle.) Preis brosch. RM 4.—.

Das vorliegende Büchlein hat den Zweck, breiten Kreisen Kenntnis von den auf natürlichem und auf synthetischem Weg hergestellten Faserstoffen zu geben, und man muß sagen, daß dieser Zweck als vollständig erfüllt betrachtet werden kann. Es handelt sich um eine ausgezeichnete und geschickte Zusammenstellung, in der alles Wesentliche enthalten ist. Es soll daher auch nicht etwa als eine Kritik angesehen werden, wenn ich nachstehend auf einige Punkte aufmerksam mache:

Bei einer großen Anzahl von Bildern, die anderen Werken oder Aufsätzen entnommen sind, sind die Namen der Autoren dieser Werke oder Aufsätze in Klammern dahintergesetzt mit der Bezeichnung „(nach . . .)". Das muß bei dem Leser, der ja hier nicht eigentlich Fachmann ist, den Eindruck erwecken, als ob die in den Abbildungen wiedergegebenen Verfahren von diesen Autoren stammen, was jedoch tatsächlich nicht der Fall ist.

Weiter sei mit Rücksicht auf die beispielsweise Abbildung 24 auf Seite 42 darauf hingewiesen, daß die jüdische Firma O. Kohorn & Co. nicht mehr existiert, sondern vielmehr schon seit Jahren von der arischen Firma Viscosa GmbH übernommen worden ist.

In der ziemlich umfassenden Literaturzusammenstellung sind einige immerhin bekanntere Werke nicht aufgeführt worden. Das aber tut natürlich der Güte des Büchleins an sich keinen Abbruch. Die Zusammenstellung ist ausgezeichnet und wird sicher bald weite Leserkreise zu ihren Freunden rechnen dürfen.

O. Faust (Berlin).

Das Holz als Rohstoff. Seine Entstehung, stoffliche Beschaffenheit und chemische Verwertung. Von Dr. Reinhard Trendelenburg, Regierungsforstrat, Dozent an der Universität und Leiter der Holzforschungsstelle an der Technischen Hochschule München. 432 Seiten mit 108 Abbildungen. (München/Berlin 1939, J. F. Lehmanns Verlag.) Preis RM 18.—, geb. RM 19.60.

Der Verf. betrachtet das Holz zunächst einmal als lebensnotwendigen Bestandteil des Baumes und schafft mit seinem Buche ein Bindeglied zwischen pflanzenphysiologischen, forstlichen und technologischen Werken. Er verzichtet auf die Darstellung der mechanisch-technischen Eigenschaften, gibt aber in einem umfangreichen letzten Abschnitt einen Einblick in die chemische Verwertung des „Rohstoffes Holz". Insofern hebt sich der Inhalt wesentlich von dem vor 4 Jahren erschienenen Buche von F. Kollmann, „Technologie des Holzes", ab, weil in diesem auch die Mechanik und mechanische Verarbeitung des Holzes ausführlich behandelt sind. Geschrieben ist Trendelenburg's Buch für Forstleute und Waldbesitzer, für die Vertreter der Wissenschaft und Praxis in der Holzverwendung, aber auch für Forscher in Grenzgebieten und für Studierende. Viele eigene Erfahrungen aus der Lehr- und Forschungstätigkeit in Freiburg, Tharandt und München sind in die aus umfangreicher Literatur geschöpften Kapitel verwoben und geben zusammen mit den meist selbst entworfenen graphischen Darstellungen dem Ganzen den Stempel der Originalität. Quantitative Ermittlungen, Berechnungen und Statistiken spielen eine hervorragende Rolle. Namentlich gilt dies für die ersten beiden Kapitel „Verteilung und Größe des Waldes in Deutschland" und „Holzerzeugung und Holzverbrauch", auch von den späteren „Das Holz als feinporiger Körper" und „Das Raumgewicht des Holzes". Den Chemiker und Botaniker gehen besonders die Kapitel der Entstehung und des Aufbaues des Holzes und des Stammes an, den Kolloidchemiker natürlich auch das von der Rolle des Wassers beherrschte Kapitel „Das Holz als feinporiger Körper" und schließlich den technischen Chemiker das letzte Kapitel mit den Abschnitten über Zerfaserung des Holzes sowie Gewinnung und Verarbeitung des Zellstoffs, Verzuckerung und Verkohlung des Holzes und seine Verwertung als Kraft- und Brennstoff. Über das wichtigste Schrifttum wird auf 21 Seiten ein Überblick gegeben. Ein Autorennamen-, ein Holzarten- und ein eingehendes Sachverzeichnis am Schluß erleichtern das Nachschlagen. Alles in allem hat die jederzeit aktuelle Wissenschaft vom unentbehrlichen Naturstoff Holz hier eine sehr willkommene und verdienstvolle Darstellung nach neuestem Stande gefunden.

H. Wienhaus (Tharandt).

Notizen.

„Raphael Eduard Liesegang-Preis 1940-41"

Zu Ehren Raphael Eduard Liesegang's wurde anläßlich seines 70. Geburtstages von seinen Freunden, Mitarbeitern und Schülern eine Raphael Eduard Liesegang-Stiftung errichtet. Aus den Mitteln der Stiftung werden Preise und Stipendien zur Förderung der wissenschaftlichen und wissenschaftlich-technischen Forschung auf dem Gebiet aller Naturwissenschaften und der Medizin vergeben.

Erstmalig soll 1940-41 ein

Raphael Eduard Liesegang-Preis

erteilt werden für die beste Arbeit über Fragen aus dem Gesamtgebiet:

„Silikose in ihren biologischen und mineralogischen Grundlagen."

Der Preis beträgt RM 2000.—, er kann geteilt werden. Seine Verleihung erfolgt nach Maßgabe der Stiftungssatzungen. Die Manuskripte der Preisarbeiten sind bis zum 1. Oktober 1941 an die Geschäftsstelle der Stiftung, Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M., Forsthausstr. 70, einzusenden. Dort können weitere Auskünfte eingeholt werden.

Über mögliche Einzelthemata des zur Bearbeitung gestellten Gebietes geben die folgenden Hinweise auf Einzelfragen Anregungen und Beispiele.

Frankfurt a. M., 23. Juli 1940.

Der Vorstand
der Raphael Eduard Liesegang-Stiftung.

Hinweise auf Einzelfragen auf dem Gebiete der Silikose-Forschung.

1. Die Bedeutung der feinsten Staubteilchen ist noch zu wenig geklärt. Wieviel wird wieder ausgeatmet? Kann sich das Korn im Organismus verkleinern? — Die Beantwortung ist wichtig wegen der Abwehrmaßregeln.
2. Ist frischer Bruch des Quarzkorns schädlicher als gealterter?
3. Ist die poröse Form der Kieselsäure (Diatomeen) gefährlicher als die geschlossene (Sandkorn)? — Bedeutung der Kieselsäure-Modifikation.
4. Hat die abkapselnde Wirkung beginnender Silikose günstige Wirkung auf Lungentuberkulose (Wüstenstaub in Arosa)?
5. Silikose im Wüstengebiet. — Es scheint bisher kein Schrifttum über solche Wirkung von Sandstürmen vorzuliegen.
6. Die Wirkung fein verteilter Kohle ist noch kaum untersucht.
7. Aluminiumstaub wird als Verhüter von Silikose empfohlen. Nach anderen Forschern ist seine Anwendung nicht unbedenklich.
8. Einige Fragen lassen sich vielleicht durch Zellkulturversuche in vitro beantworten. Dabei wäre besonders auch auf die Phagozytose zu achten.
9. Über die Bedeutung der Konstitution könnten Forschungen an Zwillingen Aufschluß geben.

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig.
Für die Anzeigen verantwortlich: Rudolf Jänig, Dresden-Bl.
Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — Pl. 4.

Mitteilungen

der

KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

August 1940

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der Juni-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch A. Lottermoser und H. Erbring:
Chemische Fabrik Rudolf & Co., Zittau i. Sa.

Tagesnachrichten

Berlin. Oberreg.-Rat a. D. Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. J. Houben, Mitglied der Biologischen Reichsanstalt, Berlin-Dahlem, ist am 28. Juni im Alter von 64 Jahren verstorben.

Ergebnis des Preisausschreibens der Auerforschungsstiftung. Die Auerforschungsstiftung, Berlin, hatte im Juni 1938 zwei Preisaufgaben gestellt. Zu der ersten Preisaufgabe „Lichttechnische Verbesserung der Geleuchte für gasförmige Brennstoffe" ist keine preiswürdige Arbeit eingegangen. Es konnte nur einer Einsendung eine Anerkennung in Höhe von RM 500 zuerkannt werden. Die Beteiligung an der zweiten Preisaufgabe „Für Lanthan oder Lanthanverbindungen ist ein neues wirtschaftlich wertvolles Anwendungsgebiet zu finden" war größer. Eine Einsendung wurde mit einem Preise von RM 5000 ausgezeichnet, und zwei Arbeiten erhielten Preise von je RM 1000. Einige weitere Einsendungen enthielten wertvolle Anregungen. Es wurden vier Einsendern je RM 500 und zwei Einsendern je RM 250 zuerkannt. Außerhalb des Preisausschreibens gingen vier Einsendungen ein, die sich auf das Arbeitsgebiet von Auer von Welsbach bezogen. Hiervon wurden zwei Gemeinschaftsarbeiten mit einer Anerkennung von je RM 500 ausgezeichnet. — Ein neues Preisausschreiben steht in Aussicht.

Berlin-Dahlem. Dr. A. Lüttringhaus, Abteilungsleiter für organische Chemie am Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie Berlin-Dahlem, wurde mit der Professur für organische Chemie an der Universität Greifswald beauftragt.

Dr. A. Pongratz, apl. Prof. für organische Chemie an der Universität Graz, wurde mit der Leitung der Abteilung für organische Chemie am Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem beauftragt.

Dr. O. Kratky, Dozent für physikalische Chemie an der Universität Wien, wurde mit der Leitung der Abteilung für spezielle Kolloidchemie am Kaiser-Wilhem-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem beauftragt.

Braunschweig. Dr. Hans-Werner Bersch wurde beauftragt, die analytische Chemie an der Technischen Hochschule in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Erlangen. Dr. K. Andreß, Oberassistent an der Universität Erlangen, wurde die Planstelle eines Konservators am Chemischen Laboratorium ebenda übertragen; gleichzeitig wurde er beauftragt, die Chemie mit besonderer Berücksichtigung der technischen Chemie in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Frankfurt a. M. Dr. A. Magnus, n. b. a. o. Prof. für physikalische Chemie an der Universität, vollendete am 12. August sein 60. Lebensjahr.

Dr. rer. nat. habil. W. Hartner wurde zum Dozenten für Geschichte der Naturwissenschaften in der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität ernannt.

Hamburg. Prof. Dr. Otto Schumm, Hamburg, wissenschaftlicher Rat und Leiter der Physiologisch-Chemischen Abteilung des Physiologischen Instituts der Universität, wurde von den amtlichen Verpflichtungen entbunden; er steht im 66. Lebensjahr.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung

Heidelberg. Dr. habil. Hans Adolf Weidlich wurde zum Dozenten für organische Chemie an der Universität ernannt.

Kiel. Prof. Dr. Werner Kuhn, o. Prof. für physikalische Chemie in der Philosophischen Fakultät der Universität, scheidet auf seinen Antrag aus.

Leipzig. Dr. J. Scheiber, a. o. Prof. für chemische Technologie an der Universität Leipzig, wurde vom Führer das Treudienst-Ehrenzeichen 1. Stufe verliehen.

Marburg a. d. L. Dr. habil. Norbert Gottfried Schmahl wurde zum Dozenten für das Fach Chemie an der Universität ernannt.

München. Dr. habil. K. Dirr wurde zum Dozenten für klinische und physiologische Chemie an der Universität ernannt.

Dr. habil. G. Spengler wurde zum Dozenten für chemische Technologie an der Technischen Hochschule ernannt.

Stuttgart. Dr. habil. H. Rath wurde zum Dozenten für das Fach Chemische Technologie der Gespinstfasern an der Technischen Hochschule ernannt.

Wien. Dr. habil. R. Dworzak wurde zum außerplanmäßigen Professor für organische Chemie an der Universität ernannt.

Dr. F. Halla wurde zum außerplanmäßigen Professor in der Fakultät für technische Chemie der Technischen Hochschule ernannt.

Privatdozent Dr. H. Schmid wurde zum außerplanmäßigen Professor in der Fakultät für technische Chemie der Technischen Hochschule ernannt.

Dr. habil. G. Wagner wurde zum Dozenten für analytische Chemie mit besonderer Berücksichtigung der Gasanalyse an der Technischen Hochschule ernannt.

Dozent Dr. A. Wogrinz wurde zum außerplanmäßigen Professor für analytische Chemie an der Technischen Hochschule ernannt.

Wuppertal-Elberfeld. Prof. Dr. G. Domagk erhielt den diesjährigen Preis der „Stiftung für experimentelle Therapie" in Berlin in Höhe von RM 3000 in Anbetracht seiner Entdeckungen auf chemotherapeutischem Gebiet.

Würzburg. Dr. H. Pauly, o. Prof. für Chemie an der Universität, vollendete am 18. Juli das 70. Lebensjahr.

Immersions-Ultra-Mikroskop

nach

Prof. Zsigmondy

zur ultramikroskopischen Untersuchung von kolloidalen Lösungen, mit neuer Zusatzeinrichtung für Untersuchung fester Körper. Verlangen Sie unverbindlich aufklärende Druckschrift 234

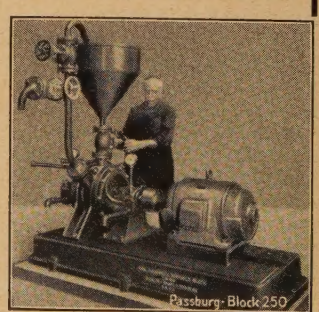
R. Winkel G. m. b. H.
Göttingen 20
Gegr. 1857

MEMBRANFILTER
Verlangen Sie Liste Fili 5

Membranfilter
nach **Prof. Zsigmondy,** in jeder Porenweite
Membranapparaturen
für
Filtration · Elektrofiltration
Dialyse · Elektrodialyse
Osmose · Elektroosmose
Membranfiltergesellschaft Sartorius-Werke A.-G. & Co., Göttingen

Emil Passburg und Berthold Block
PB 80
Gesellschaft m. b. H.
Berlin-Dahlem
Peter Lennéstraße 36
Fernsprecher: Berlin 76 53 57

Kolloidmühlen
Emulgatoren
Verdampfer
Vakuum-Trockner
Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, zu emulgieren, einzudampfen, zu trocknen, dann wenden Sie sich an uns.
Unsere **Versuchsapparate** sind für **Industrie-Laboratorien** unentbehrlich



Kolloid-Emulsions-Maschine

Nitro-Zellstoff

Collodiumwolle

für Lackzwecke

Anerkannt gleiche Qualität wie Linters-Collodiumwolle • Seit Jahren in vielen Betrieben mit Erfolg eingeführt • Lieferung auch größerer Mengen sofort möglich.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT FRANKFURT (MAIN) 20

JENAer GLAS

Gaswaschflaschen und Gasverteilungsrohre

mit eingeschmolzenen Glasfilterplatten

SCHOTT & GEN. JENA

Sonderdrucke:
4563, 4884, 5925 Gaswäsche, Sättigung von Flüssigkeiten mit Gasen, Strömungsgasanalyse

JENAer GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA

Bezug durch den Fachhandel

Dielkometer

Meßgerät für dielektrische Untersuchungen bei Hochfrequenz
Meßzellen für die verschiedenartigsten Stoffe und Zwecke
Eichsubstanzen höchster Reinheit mit bestimmten DK-Werten

Verlangen Sie Prospekte und Literatur

Haardt & Co. A.-G., Düsseldorf
Reichsstr. 37/39

Unverbindliche Vorführung in unserem
Dielkometer-Laboratorium
Berlin-Südende, Mariendorfer Str. 29

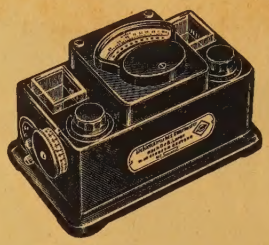
PHOTOZELLEN
ORIGINAL-PRESSLER
für alle photoelektrischen **Untersuchungen** und **Forschungsarbeiten** in der *Chemie*

Höchste Betriebssicherheit und Empfindlichkeit

SPEZIALTYPEN
FÜR DAS GESAMTE SICHTBARE U. UNSICHTBARE SPEKTRUM.

INFRAM G.m.b.H.
LEIPZIG C 1

Lichtelektrisches Kolorimeter



Preis RM 350.–

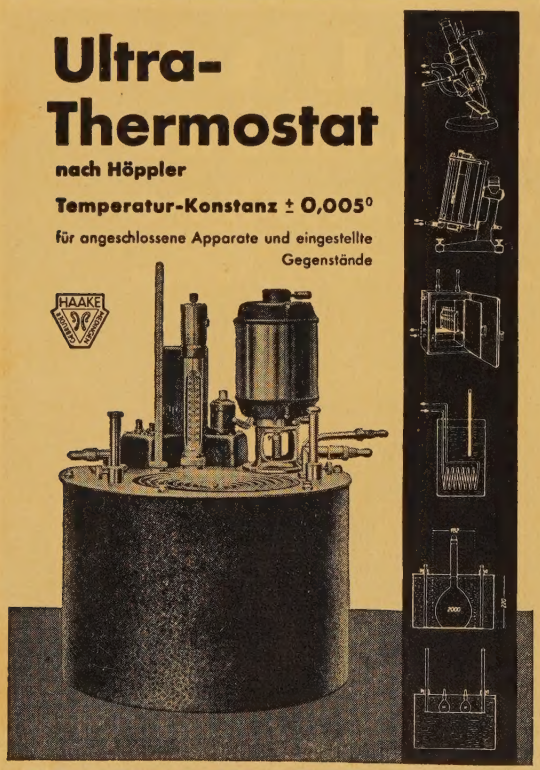
Neues Universalmodell II. Mit Meßtrommel für die Kompensationsmethode. Gleichzeitig geeignet für die Ausschlags- und Vergleichsmethode.
Reflektoreinsatz für feste u. pulverförm. Körper.
Reagensglaseinsatz für Serienmessungen.
Zusatzgerät für Spektrallampen.
Monochromatische Filter.

Ausführliche Broschüre steht zur Verfügung.

Weitere Druckschriften: **Photoelemente, Glanzmesser, Reflexionsmesser, Spaltokular, Beleuchtungsmesser, Multiflex-Galvanometer, Photoelektrische Schaltgeräte für automatische Regelung chem. Vorgänge.**

DR. B. LANGE
SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE
Berlin-Zehlendorf, Hermannstr. 14–18
Fernruf: 85 08 88

Ultra-Thermostat
nach Höppler
Temperatur-Konstanz ± 0,005°
für angeschlossene Apparate und eingestellte Gegenstände



Gebr. Haake, Medingen bei Dresden

Geräte für Filtration und Dialyse

Grand Prix Paris 1937
STAATLICHE PORZELLAN MANUFAKTUR BERLIN

Diesem Heft liegt ein Prospekt der Verlagsbuchhandlung Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., bei über Müller, Elektrochemisches Praktikum, 5. Aufl.